

SÉRIE A, N° 2864

N° D'ORDRE : 3735

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} VON ELLER, née PANDRAUD HÉLÈNE

- 1^{re} THÈSE. — STRUCTURE CRISTALLINE DE L'INDIGO, DU THIOINDIGO ET
DU SÉLÉNOINDIGO.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 avril 1955 devant la Commission d'Examen :

MM. JOB,	} <i>Président.</i>	
PRÉVOST,		} <i>Examineurs.</i>
WYART.		

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1956

SÉRIE A, N° 2864

N° D'ORDRE : 3735

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} VON ELLER, née PANDRAUD HÉLÈNE

1^{re} THÈSE. — STRUCTURE CRISTALLINE DE L'INDIGO, DU THIOINDIGO ET
DU SÉLÉNOINDIGO.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 avril 1955 devant la Commission d'Examen :

MM. JOB,	}	<i>Président.</i>
PRÉVOST,		<i>Examineurs.</i>
WYART.		

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1956

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. M. J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FROMAGEOT	T	Chimie Biologique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	PETIT	T	Biologie maritime.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	GALLIEN	T	Embryologie.
JOB	T	Chimie générale.	EICHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.)
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	M ^{lle} CAUCHOIS ...	T	Chimie-Physique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	THELLIER	T	Physique du Globe.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	AUDUBERT	T	Electrochimie.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	L'HÉRITIER	T	Génétique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GRIVET	T	Radio Electricité.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités Physique mathématique.	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
Jacques BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
M ^{me} JOLIOT-CURIE.	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
PLANTEFOL	T	Botanique.	QUELET	T	Chimie organique.
CABANNES	T	Recherches physiques.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T	Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	TRILLAT	T	Chimie physique.
WYART	T	Minéralogie.	WIEMANN	T	Chimie (M. P. C.)
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	DESTOUCHES ...		Théories physiques.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PIVETEAU	T	Géologie.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	HOCART	T	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
FAVARD	T	Mécanique générale	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe	CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GUINIER	T	Physique (P. C. B.).
P. DRACH	T	Zoologie.	JOST	T	Biologie (P. C. B.).
KASTLER	T	Physique.	FORTET		Calcul des probabilités.
EPHROSSI	T	Génétique.	SCHWARTZ	T	Méth. Mathématique de la Physique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.).	MALAVARD	T	Aviation.
GAUTHERET	T	Biologie Végétale (P. C. B.)	BRELOT	T	Calcul différentiel.
LUCAS	T	Physique	NORMANT	T	Chimie (P. C. B.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BÉNARD		Chimie (P. C. B.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	BUVAT		Botanique (E. N. S.).
MAX MORAND ...	T	Physique.	DUGUÉ		Statistiques mathématiques.
SOLEILLET	T	Physique.	GELOSO		Chimie (S. P. C. N.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SOULAIRAC		Psychophysiologie.
DANJON	T	Astronomie.	ULRICH		Physiologie végétale.
			MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
			KIRRMANN	T	Théories chimiques.
			CHADEFAUD		Botanique.
			DESTRIAU		Physique (M. P. C.).
			M ^{lle} LE BRETON ..		Physiologie générale.
			SALEM		Mathématiques générales.

Secrétaire. Ch. MONIER.



A Monsieur P. JOB,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES,

A Mademoiselle C. STORA,
MAITRE DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

Etude radiocristallographique. — Techniques et méthodes.

Les deux formes cristallines de l'indigo, du thio-indigo et du séléno-indigo appartiennent au système monoclinique. Seule, une troisième forme du dernier composé se rattache au système triclinique. D'après l'examen des groupes spatiaux, on peut conclure à la configuration *trans* des molécules pour les trois composés.

Différentes techniques et méthodes utilisées pour la détermination de ces structures sont décrites.

INTRODUCTION

Les indigoïdes occupent une place importante parmi les colorants artificiels, aussi ont-ils été très étudiés — principalement leur chef de famille, l'indigo — tant du point de vue de leurs applications pratiques que du point de vue théorique. L'étude de leur structure cristalline présentait, à première vue, quelque intérêt car de nombreuses hypothèses ont été émises pour rendre compte de l'intense couleur de ces colorants à chaîne conjuguée très courte et du fait qu'un seul isomère éthylénique est connu à l'état libre alors que la formule proposée par BAEYER, vers 1870, en laisse prévoir deux, l'un possédant un plan de symétrie (configuration *cis*), l'autre centrosymétrique (configuration *trans*).

De nombreux indigoïdes sont fabriqués industriellement en tant que matières colorantes et la maison CIBA (Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel) nous a fait parvenir, sur notre demande et à titre gracieux, des échantillons d'indigo, de 5,5' et 5,7 5'-7' bromo-indigo, et de thio-indigo. Des essais de cristallisation ont été systématiquement entrepris pour ces différents composés en notre possession. Mais, alors que des cristaux d'indigo et de thio-indigo ont pu être obtenus selon une technique qui sera décrite plus loin, de grosses difficultés ont été rencontrées en ce qui concerne les dérivés bromés. Ils ont, comme l'indigo, la propriété de se sublimer, mais la plus grande partie du produit se décompose avant que des cristaux acceptables aient eu le temps de se former. Les divers procédés de cristallisation en solution n'ont donné, par ailleurs, aucun résultat.

Nous avons alors pensé au séléno-indigo qui, n'étant pas un colorant industriel, a dû être préparé en laboratoire selon le procédé mis au point par LESSER et WEISS (1).

CARACTÈRES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES ÉLÉMENTAIRES

Partie expérimentale.

L'indigo, le thio-indigo et le séléno-indigo se subliment respectivement au voisinage de 290°, 280° et 270°, pro-

priété que nous avons utilisée pour l'obtention des cristaux. Les sublimations sont faites en petit récipient clos — en l'occurrence une capsule couverte — à la pression atmosphérique et en présence d'air. Le fond du récipient, sur lequel est placé le composé en poudre, est maintenu au voisinage de la température voulue, pendant une heure environ, par l'intermédiaire d'un bain de sable. Une partie de la poudre se sublime en vapeurs qui se condensent lentement, sur les parois et sur la poudre elle-même, en petites plaquettes allongées, tandis qu'une autre partie se décompose.

Les cristaux sont généralement petits. Suivant l'allongement, ils atteignent 5 à 6. 10⁻¹ millimètre, leur largeur et leur épaisseur sont voisines l'une de 1 à 2. 10⁻¹ millimètre, l'autre de 1 à 3. 10⁻² millimètre. Observés au microscope, ils sont très fortement colorés, même sous une faible épaisseur. En lumière polarisée et entre nicols croisés, ils présentent soit une extinction parallèle à l'allongement, soit une extinction à 30 ou 35° de cette direction, ceci permettant de distinguer les différentes formes cristallines entre elles.

Mailles cristallines et groupes spatiaux.

Deux formes ont été obtenues, pour l'indigo et le thio-indigo, et trois pour le séléno-indigo. Du premier composé nous ne mentionnons qu'une forme, la seconde, beaucoup plus rare, n'étant pas encore caractérisée de façon complète. Dans le tableau ci-contre, on a noté les paramètres et le groupe spatial des différentes mailles cristallines.

Les périodicités ont été mesurées sur des clichés de cristal tournant et de WEISSENBERG. Dans tous les cas, sauf pour le séléno-indigo III on observe, sur ces clichés la présence d'un plan de symétrie et d'un axe binaire perpendiculaire (holoédrie du système monoclinique) et, de plus, les extinctions systématiques suivantes :

<i>hk l</i>	présent à tous les ordres
<i>h o l</i>	absent pour $l = 2n + 1$
<i>o k 0</i>	absent pour $k = 2n + 1$

Le groupe spatial P 2₁/c, C_s est donc caractérisé sans ambiguïté.

	Face prépondérante	Direction d'extinction	Groupe spatial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	d_c	d_m	n
Indigo I.....	100	// à 010	P $2_1/c$	$9,24 \pm 0,03$	$5,77 \pm 0,02$	$12,22 \pm 0,03$	117°	1,48	1,48	2
Thio-indigo I.....	001	// à 010	P $2_1/c$	$7,91 \pm 0,03$	$3,97 \pm 0,02$	$20,41 \pm 0,03$	93°	1,59	1,56	2
Thio-indigo II.....	010	34° de 100	P $2_1/c$	$3,97 \pm 0,02$	$20,4 \pm 0,1$	$7,85 \pm 0,03$	102°	1,57	1,57	2
Séléno-indigo I....	100	// à 010	P $2_1/c$	$9,09 \pm 0,02$	$5,92 \pm 0,02$	$13,40 \pm 0,03$	113°	1,90	1,91	2
Séléno-indigo II....	010	36° de 100	P $2_1/c$	$4,06 \pm 0,02$	$20,54 \pm 0,1$	$7,98 \pm 0,05$	101°	2,04	2,15	2
Séléno-indigo III...		31° de 100	P $\bar{1}$	$4,57 \pm 0,02$	$10,86 \pm 0,05$	$17,48 \pm 0,05$	$\begin{cases} \alpha = 60^\circ \\ \beta = 79^\circ \\ \gamma = 83^\circ \end{cases}$	1,76	1,74	2

Pour le séléno-indigo III, les rotations autour de toutes les périodicités possibles n'ont fait apparaître ni plan, ni axe de symétrie.

Les densités ont été mesurées au moyen de la balance de Westphal, par la méthode de flottaison, dans un mélange de benzène et d'iodure de méthylène.

On peut tirer plusieurs conclusions de ces premiers résultats.

1° Les mailles élémentaires monocliniques contiennent deux molécules alors que le groupe spatial requiert quatre unités asymétriques. Les molécules dont donc centrosymétriques et s'identifient à l'isomère éthylénique *trans*. Ceci avait déjà été mis en évidence pour l'indigo par REIS et SCHNEIDER (2). Une ambiguïté demeure pour le séléno-indigo III, forme à laquelle appartient la plus grande partie des cristaux. Il y a, dans la maille, autant de molécules que d'unités asymétriques exigées par le groupe spatial. On peut émettre l'hypothèse que ces molécules, en configuration *trans*, y figurent en sur-structure. Mais seule une étude structurale peut confirmer cette vue.

2° La comparaison des dimensions des mailles cristallines amène à rapprocher, d'une part, l'indigo I du séléno-indigo I et, d'autre part, le thio-indigo II du séléno-indigo II, laissant penser à l'isomorphisme de ces formes. En fait, la détermination de la structure de l'indigo I et du séléno-indigo I a infirmé cette idée émise à leur sujet. En ce qui concerne les deux autres composés, l'hypothèse subsiste en tant que telle.

TECHNIQUES ET MÉTHODES

Mesure des intensités et corrections.

La mesure des intensités, enregistrées sur des clichés de WEISSENBERG avec la radiation $K\alpha$ du cuivre, a été faite selon la méthode des films multiples (jusqu'à cinq pour une même strate) et par comparaison visuelle avec une échelle. Pour rendre minimum l'effet de déformation des taches due à la divergence et à l'obliquité, sur l'axe de la chambre, du faisceau de rayons X, la moyenne a été prise entre les mesures effectuées sur les deux côtés des clichés de WEISSENBERG. On a, ensuite, fait la correction par le facteur de Lorentz-polarisation et, pour les strates non équatoriales, par le facteur de rotation de WARREN et FANKUCHEN (3).

Les effets d'absorption, assez négligeables pour l'indigo et le thio-indigo à cause des très petites dimensions des cristaux, doivent être pris en considération dans le cas du séléno-indigo. Les corrections ont été faites pour les taches les plus affectées.

Développements en série de Fourier.

Le photosommateur harmonique (4) a été utilisé pour le calcul de projections et sections de PATTERSON

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw),$$

de projections et de sections de FOURIER-BRAGG

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \alpha_{hkl}),$$

et de séries (Fo-Fc) de COCHRAN

$$(\rho_o - \rho_c) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_o - F_c)_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz).$$

Les photosommes que nous avons pu comparer avec les diagrammes de lignes de niveau correspondants, se sont montrées aussi riches en détails que ceux-ci. Les erreurs de pointage sur les centres des atomes n'ont jamais été telles que des signes de facteurs de structure s'en soient trouvés changés. Elles sont d'ailleurs définitivement éliminées par le calcul, également optique, de séries (Fo-Fc) ou séries différence, dont la pente, au niveau d'un atome, indique le sens du déplacement à lui faire subir.

Avant la mise au point du photosommateur harmonique, on a calculé les séries de FOURIER arithmétiquement, soit par les réglottes de BEEVERS et LIPSON, soit au moyen des cartes perforées au Ministère de l'Éducation Nationale.

Facteurs de structure.

Tous les signes des facteurs de structure à trois dimensions, à l'exception de deux ou trois liés à de très faibles valeurs, ont été déterminés au moyen du photosommateur harmonique (5). Un gain de temps appréciable s'est trouvé réalisé sans que la précision ait à souffrir.

Les valeurs précises des amplitudes ont été établies en vue du calcul des séries (Fo-Fc), selon la formule des tables de LONSDALE relative au groupe spatial P $2_1/c$.

Le dernier calcul, à trois dimensions, a été fait en partie graphiquement au moyen d'un nomogramme (6), en partie au moyen de la machine électronique BULL.

Facteurs de diffraction atomiques.

Les facteurs de diffraction atomiques ont été évalués algébriquement à partir des facteurs de structure observés, selon deux méthodes différentes.

La première, appliquée à l'indigo, consiste à définir un facteur de diffraction atomique unitaire :

$$\hat{f} = \frac{f_c}{6} = \frac{f_N}{7} = \frac{f_O}{8}$$

c'est-à-dire à mettre l'expression du facteur de structure :

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$$

sous la forme :

$$F_{hkl} = \hat{f}_{hkl}[6\Sigma C_C + 7C_N + 8C_O]$$

où C_C , C_N et C_O désignent respectivement les contributions des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène pour le facteur de structure envisagé. Le rapport F_0/F_c détermine $\hat{f}$ pour chaque $F(hkl)$. En fait, étant donnée la forte prédominance des atomes de carbone (16 sur les 20 atomes de la molécule) $6\hat{f}$ représente, avec assez de précision, le facteur de diffraction atomique du carbone. Sur la figure 1, on a tracé

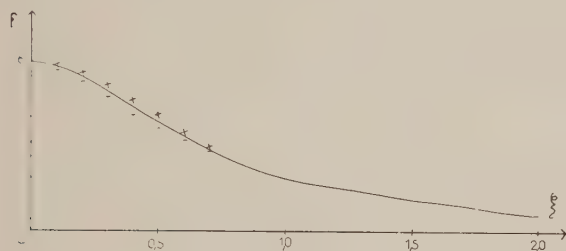


Fig. 1. — Facteur de diffraction atomique du carbone déterminé à partir des facteurs de structure de l'indigo.
× Valeurs de Mc WEENY.
— Valeurs des Tables Internationales.

la courbe moyenne utilisée ainsi que les deux courbes déduites des valeurs des Tables Internationales ou de celles proposées par R. Mc WEENY (7), multipliées par un facteur exp. $\left[-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right]$ où $B = 1,94 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Pour $\xi > 0,7$ les valeurs coïncident, mais pour $\xi < 0,7$ il existe une légère différence, nos valeurs étant intermédiaires entre celles des deux autres courbes.

La seconde méthode, proposée par V. LUZZATI (8), a été appliquée lors du calcul des facteurs de structure (*hol*) et (*okl*) du thio-indigo et du sélénio-indigo. L'approximation du cas précédent n'est plus valable, car il existe une différence sensible entre les courbes $f_S/16$ et $f_{Se}/34$ d'une part et $f_C/6$ et $f_O/8$ d'autre part. En outre, l'atome « lourd » n'a généralement pas le même facteur de température que les atomes légers de la molécule.

L'expression du facteur de structure est alors mise sous la forme suivante :

$$A \quad F_{hkl} = [\hat{f}_{hkl}(6\Sigma C_C + 8C_O) + f_{hkl}^{(S \text{ ou } Se)} C_{S \text{ ou } Se}]$$

où C_C , C_O et $C_{S \text{ ou } Se}$ désignant les contributions des atomes de carbone, d'oxygène, de soufre ou de sélénium et

$$\hat{f} = \frac{f_C}{6} = \frac{f_O}{8}.$$

Les facteurs de structure sont groupés en domaine de ξ (ou de $\sin \theta$) assez petits, par exemple de 0,1 en 0,1, où l'on admet que les facteurs de diffraction atomiques restent constants et prennent la valeur moyenne de l'in-

tervalle. L'ensemble des expressions (A) écrites pour chaque facteur de structure et où l'on a remplacé $F_{(hkl)}$ par $F(hkl)$ observé, constitue, pour chaque domaine de ξ un système surabondant d'équations du premier degré à deux inconnues que l'on résout par la méthode des moindres carrés. A chaque calcul de facteurs de structure, on déter-

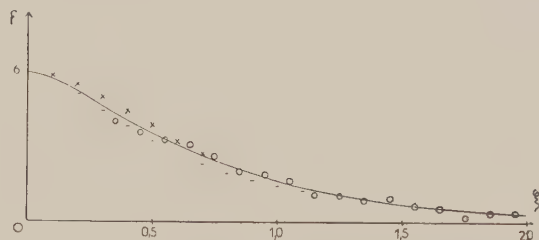


Fig. 2a. — Facteur de diffraction atomique du carbone déterminé à partir des facteurs de structure du thio-indigo.
— Valeurs des Tables internationales.
× Valeurs de Mc WEENY.
○ Valeurs expérimentales.

mine, à nouveau, les facteurs de diffraction atomiques, avec plus de précision au fur et à mesure que les coordonnées atomiques s'améliorent.

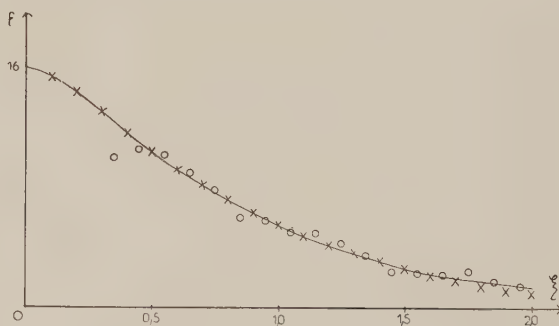


Fig. 2b. — Facteur de diffraction atomique du soufre déterminé à partir des facteurs de structure du thio-indigo.
× Valeurs des Tables Internationales.
○ Valeurs expérimentales.

Sur les figures (2abc) sont tracées les courbes obtenues, ainsi que celles des Tables Internationales et

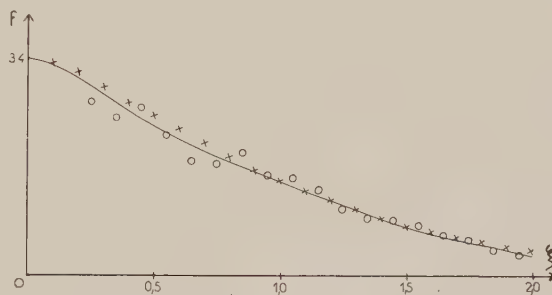


Fig. 2c. — Facteur de diffraction atomique du sélénium déterminé à partir des facteurs de structure du sélénio-indigo.
× Valeurs des Tables Internationales.
○ Valeurs expérimentales.

de Mc WEENY. Les différents facteurs de température sont égaux, dans le cas du thio-indigo, à $3,28 \cdot 10^{-16}$ et $4,16 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ pour le carbone et le soufre et, dans le

cas du sélénio-indigo, à $3,13 \cdot 10^{-16}$ cm² pour le sélénium.

Les deux méthodes décrites ont, pour avantage, de permettre de déterminer correctement l'échelle absolue des facteurs de structure observés ainsi que le facteur de température de chaque sorte d'atomes. Leur précision est fonction du nombre de F_{hkl} introduits dans le calcul, nombre qui est assez restreint pour les petites valeurs de ξ . Les approximations qu'elles entraînent, pour les atomes légers, sont pratiquement négligeables vis-à-vis des erreurs sur les F_{obs} .

Précision des résultats.

L'erreur statistique moyenne sur la position des atomes a été calculée selon la méthode de CRUIKSHANK (9). On en a déduit l'erreur moyenne sur la longueur des liaisons et sur les angles de valence (10).

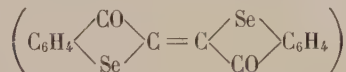
Il est cependant à remarquer que les valeurs ainsi obtenues sont, dans tous les cas, supérieures aux estimations faites par ailleurs et coïncident avec l'erreur maximale plutôt qu'avec l'erreur moyenne.

II

Structure cristalline du sélénio-indigo.

Cette structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. Ont été mises en évidence de légères distortions du plan moléculaire, et de courtes distances sélénium-oxygène entre atomes apparemment non liés. La configuration *trans* de la molécule est confirmée.

La forme cristalline I du sélénio-indigo



a été retenue en vue d'une analyse structurale. Les paramètres de la maille élémentaire sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} a = 9,09 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA} & b = 5,92 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c = 13,40 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA} & \beta = 113^\circ \end{array}$$

Groupe spatial : $P2_1/c$ (C^5_{2h})

Recherche de la structure.

La structure de ce composé a été résolue par la méthode de « l'atome lourd » dont le sélénium, avec ses 34 électrons joue ici le rôle. La périodicité b est inférieure au double des diamètres de van der WAALS des atomes de carbone, d'oxygène et de sélénium, ce qui exclue toute superposition d'atomes sur la projection ZOX étudiée en premier lieu.

Sur le diagramme de PATTERSON (fig. 3) émergent nettement les pics, notés A, B et C, qui peuvent être attribués, sans ambiguïté, à des interdistances sélénium-sélénium. Si à $\vec{OA}$ on fait correspondre un vecteur entre atomes de sélénium centrosymétriques l'un de l'autre et si les coordonnées fractionnaires de A sont :

$$u = 0,108 \quad w = 0,32$$

on peut écrire :

$$x = \frac{u}{2} = 0,054 \quad z = \frac{w}{2} = 0,16$$

x et z étant les coordonnées fractionnaires de l'atome de sélénium dans la maille cristalline. La signification des sommets B et C sera plus évidente sur la projection de PATTERSON $yo\bar{z}$.

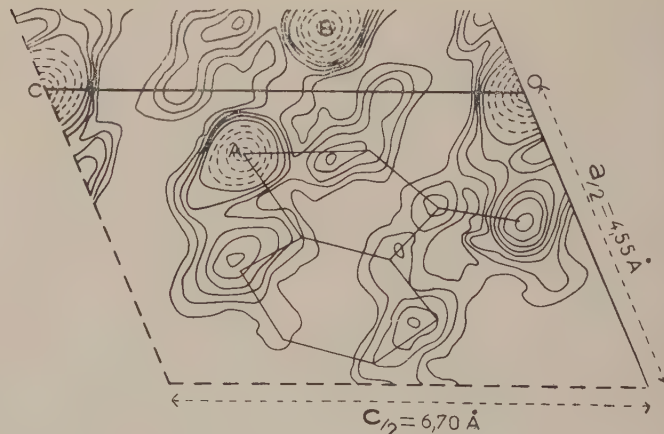


Fig. 3. — Sélénioindigo. — Projection de PATTERSON ZO $\bar{X}$.

Par ailleurs apparaissent les maxima relatifs aux vecteurs interatomiques sélénium-carbone et sélénium-oxygène, mais d'une façon bien plus confuse.

Sur la première projection de densité électronique $zo\bar{x}$, réalisée à partir de l'hypothèse que les contributions harmoniques du sélénium sont prépondérantes et, par conséquent, imposent leur signe aux facteurs de structure, apparaissent les autres atomes de la molécule. Leur contribution est alors introduite dans les calculs de facteurs

de structure, chacun d'eux étant suivi d'un calcul de densité électronique, et ceci jusqu'à l'obtention des signes corrects par approximations successives. En définitive, on a la projection de la figure 4. Pour faire émerger plus nettement les images des atomes légers de la molécule par augmentation du contraste photographique, la contribution du sélénium a été soustraite de tous les F (*hol*);

on déduit les coordonnées de l'atome de sélénium dans la maille :

$$z = \frac{w}{2} = 0,161 \quad y = \frac{v}{2} = 0,222.$$

La projection de densité électronique *yo*z, complète sur la figure 7 ou sans atome de sélénium sur la figure 8,

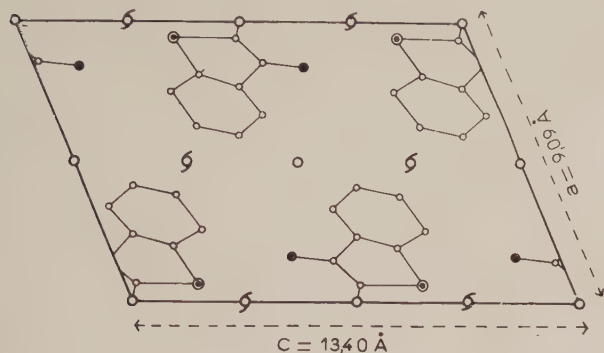
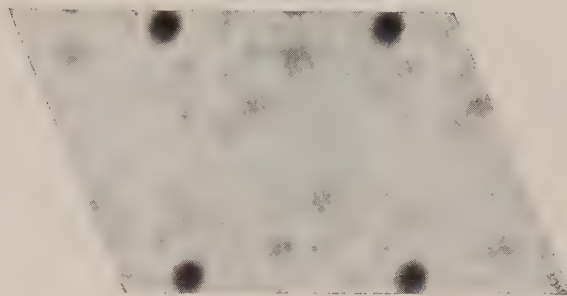


Fig. 4. — Séléno-indigo. Projection de densité électronique ZOx.



ceci a pour effet de supprimer cet atome de la fonction de densité électronique. La figure 5 fournit ainsi la partie organique de la molécule.

a été obtenue par la même succession de calculs que la projection *zox*. Le facteur de diffraction atomique du sélénium n'a pas pu, ici, être déterminé de façon assez précise

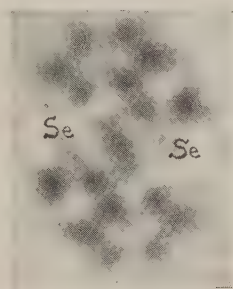


Fig. 5. — Séléno-indigo. Projection de densité électronique ZOx après soustraction de l'atome de sélénium.

Sur la projection de PATTERSON *yo*z (fig. 6), on peut voir plus clairement que A est un sommet simple dont

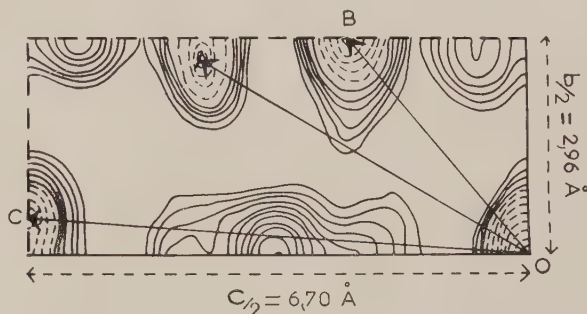


Fig. 6. — Sélénoindigo. = Projection de PATTERSON YOZ.

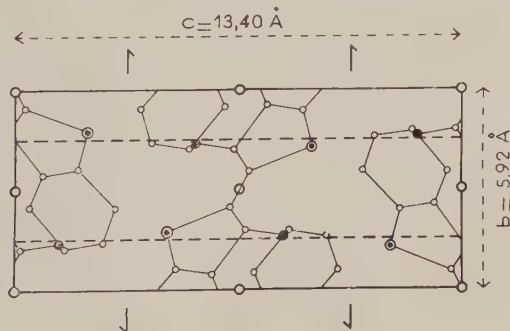
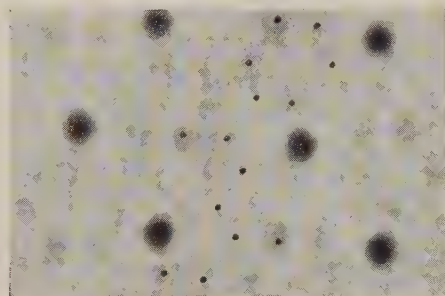


Fig. 7. — Séléno-indigo. Projection de densité électronique YOZ.



la signification a été mentionnée plus haut et que B et C, sommets doubles, correspondent à des vecteurs entre atomes liés par axe binaire hélicoïdal ou par plan de symétrie avec glissement de $c/2$. Des coordonnées fractionnaires de A :

$$w = 0,322 \quad v = 0,443$$

ment du sélénium. En outre, les effets de limitation de série apparaissent importants et l'enchevêtrement des molécules retire de la clarté à la projection.

Plusieurs cycles de calculs précis de facteurs de structure et de séries différence, effectués pour les projections *zox* et *yo*z, ont amélioré les positions atomiques, donc l'accord

entre les F_{obs} et F_{calc} et corrigé les effets de limitation de série.



Fig. 8. — Sélénio-indigo. Projection de densité électronique YOZ après soustraction de l'atome de sélénium.

Précision.

Les erreurs sur les coordonnées, selon CRUIKSHANK, sont les suivantes :

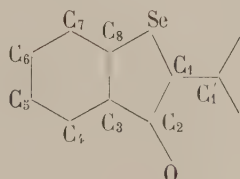
	$\sigma(x)$	$\sigma(y)$	$\sigma(z)$	$\sigma(a)$
Sélénium.....	0,004 Å	0,005 Å	0,004 Å	0,008 Å
Carbone.....	0,05 Å	0,06 Å	0,05 Å	0,1 Å
Oxygène.....	0,04 Å	0,04 Å	0,04 Å	0,07 Å

L'erreur sur les distances sélénium-carbone ou sélénium-oxygène se ramène pratiquement à l'erreur sur la position de l'atome de carbone ou d'oxygène.

Dans le tableau de la page suivante sont confrontées les valeurs expérimentales et calculées des facteurs de structure *hol* et *okl*.

Description de la structure.

Par convention, le numérotage suivant des atomes a été adopté :



Une demi-molécule de sélénio-indigo constitue une unité asymétrique. Soit (I) la demi-molécule dont les atomes ont les coordonnées figurant dans le tableau ci-dessous. Nous appellerons (I)' la demi-molécule qui se déduit de (I) par opération de centre de symétrie autour de l'origine, (II) et (II)' celles qui s'en déduisent par opération de plan de glissement et d'axe binaire hélicoïdal.

	x/a	y/b	z/c
C ₁	0,059	0,091	0,024
C ₂	0,145	0,202	0,014
C ₃	0,232	0,424	0,061
C ₄	0,330	0,587	0,032
C ₅	0,408	0,795	0,110
C ₆	0,374	0,765	0,196
C ₇	0,251	0,594	0,221
C ₈	0,191	0,397	0,141
Se	0,057	0,210	0,161
O	0,162	0,233	0,100

La stéréochimie attribuée au sélénio-indigo, de même qu'aux deux autres composés, une configuration plane. Effectivement, tous les atomes de carbone se localisent, à l'erreur près, dans un même plan dont l'équation, calculée par la méthode des moindres carrés, est :

$$0,2274 Z - 0,6977 Y + X = 0,188.$$

Cette équation est définie dans un espace métrique et un système de référence ayant OY et OZ parallèles à $\vec{b}$ et $\vec{c}$ et OX perpendiculaire à OY et OZ. La normale au plan fait un angle de 56° avec l'axe OY et de 36° et 79° avec les axes OX et OZ. Les atomes de carbone sont répartis de façon équilibrée de part et d'autre de ce plan et s'en écartent de :

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
$\delta(\text{Å})$.	0,03	0,03	0,004	0,013	0,04	0,067	0,057	0,038

La moyenne quadratique de ces distances, égale à 0,04 Å, peut être prise comme erreur moyenne sur les positions

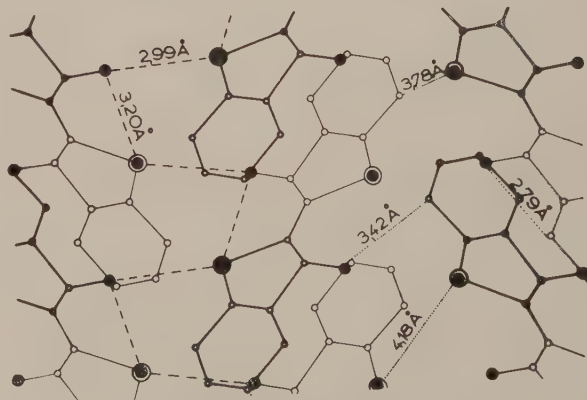
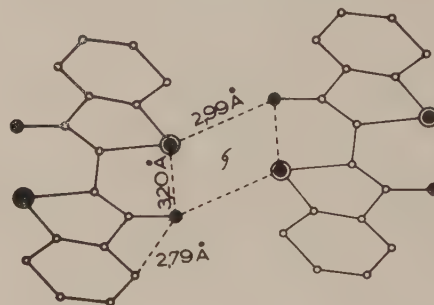


Fig. 9. — Sélénioindigo. — Projections de la structure effectuées parallèlement à OY et OX.

atomiques et l'on voit qu'elle est nettement inférieure à l'erreur calculée selon CRUIKSHANK.

<i>hkl</i>	Fo	Fc	<i>hkl</i>	Fo	Fc	<i>hkl</i>	Fo	Fc	<i>hkl</i>	Fo	Fc
100	114,8	+ 116,6	2010	n.o.	+ 1,3	6010	n.o.	+ 2,7	024	44,8	+ 59,0
200	28,3	+ 28,1	3010	n.o.	+ 4,2	7010	27,7	+ 18,3	025	24,0	+ 11,8
300	42,6	+ 26,4	4010	n.o.	+ 5,3	8010	23,7	+ 20,9	026	44,2	— 55,0
400	n.o.	— 7,5	5010	7,2	+ 13,2	9010	11,6	+ 12,1	027	24,5	— 33,7
500	4,5	+ 6,6	6010	7,2	+ 11,5	10010	20,0	+ 16,8	028	n.o.	+ 5,9
600	22,0	— 27,8				11010	16,6	+ 13,3	029	16,1	— 13,1
700	31,3	— 33,2	1012	40,6	+ 36,1				0210	16,8	+ 11,2
800	26,4	— 31,6	2012	32,7	+ 29,8	1012	18,8	+ 21,5	0211	20,8	+ 10,9
900	21,8	— 27,3				2012	n.o.	+ 5,0	0212	25,9	— 24,1
1000	17,7	— 17,5	1014	n.o.	— 3,8	3012	n.o.	+ 7,8	0213	10,7	— 8,1
			2014	12,2	— 10,7	4012	n.o.	+ 0,1			
001	0	0				5012	22,6	— 21,2	031	44,3	— 43,3
002	6,9	— 5,7	102	56,8	+ 58,2	6012	26,4	— 21,1	032	16,1	+ 9,7
003	0	0	202	10,7	— 4,7	7012	31,1	— 25,2	033	43,6	+ 41,2
004	43,8	— 46,0	302	50,5	+ 45,5	8012	25,9	— 26,5	034	33,8	— 49,4
005	0	0	402	53,6	+ 52,8	9012	22,2	— 21,1	035	12,1	— 12,4
006	65,5	+ 75,1	502	79,1	+ 72,9	10012	9,3	— 9,8	036	n.o.	+ 1,0
007	0	0	602	84,1	+ 83,7				037	22,1	— 31,3
008	9,3	— 6,5	702	34,0	+ 34,5	1014	n.o.	+ 5,3	038	44,2	+ 32,7
009	0	0	802	11,3	+ 12,5	2014	12,8	+ 13,1	039	22,3	+ 20,0
0010	28,3	— 26,1				3014	23,7	+ 20,1	0310	19,0	— 13,2
0011	0	0	104	84,9	— 79,0	4014	38,3	+ 34,7	0311	11,6	— 7,1
0012	23,1	+ 22,3	204	120,0	— 102,0	5014	39,5	+ 35,5	0312	10,8	— 11,2
			304	58,0	— 59,8	6014	25,9	+ 18,4	0313	13,4	— 9,9
102	77,7	— 78,8	404	51,3	— 39,7	7014	19,4	+ 13,0	0314	12,2	+ 12,1
202	46,6	— 50,9	504	47,7	— 47,5	8014	6,2	+ 6,3			
302	66,2	— 85,1	604	16,6	— 22,8				041	35,6	+ 29,7
402	72,2	— 70,3	704	n.o.	— 2,7	1016	16,3	— 13,9	042	10,4	— 16,2
502	62,1	— 62,3	804	12,6	+ 14,8	2016	17,1	— 13,4	043	10,7	+ 2,1
602	27,5	— 29,0	904	20,8	+ 22,4	3016	17,4	— 13,1	044	17,4	— 26,0
702	n.o.	— 0,1	1004	19,5	+ 19,4	4016	11,8	— 9,0	045	42,5	— 44,3
802	n.o.	+ 3,5	1104	12,4	+ 13,7	5016	5,6	— 4,2	046	21,8	+ 20,7
902	14,3	+ 12,1				6016	n.o.	+ 2,3	047	23,7	+ 20,7
1002	3,3	+ 8,6	106	101,0	+ 103,3	7016	8,0	+ 7,9	048	n.o.	— 6,3
			206	51,6	+ 49,1	8016	9,8	+ 10,2	049	n.o.	+ 4,5
104	14,4	— 8,7	306	26,8	+ 15,4				0410	n.o.	— 5,0
204	14,8	+ 10,7	406	14,8	+ 6,1	010	0	0	0411	37,4	— 26,2
304	50,5	+ 44,7	506	32,2	— 28,4	020	70,4	— 105,0	0412	9,2	+ 10,8
404	36,6	+ 32,8	606	22,9	— 23,7	030	0	0			
504	20,0	+ 19,2	706	44,9	— 49,5	040	16,2	+ 29,3	051	31,2	+ 37,3
604	32,9	+ 33,8	806	42,8	— 47,6	050	0	0	052	11,7	— 5,2
704	28,0	+ 24,5	906	20,8	— 21,8	060	11,6	— 15,1	053	39,6	— 41,2
804	21,3	+ 21,3	1006	17,1	— 18,2				054	n.o.	+ 6,1
904	6,8	+ 9,7	1106	12,2	— 10,4	011	n.o.	— 1,7	055	14,6	+ 9,7
						012	47,2	— 47,9	056	n.o.	+ 1,5
106	49,1	+ 51,8	108	28,1	+ 25,2	013	21,9	— 10,0	057	16,4	+ 17,9
206	51,3	+ 64,8	208	58,1	+ 51,9	014	69,7	+ 64,7	058	n.o.	— 9,9
306	44,8	+ 44,8	308	36,8	+ 31,9	015	n.o.	+ 8,4	059	23,3	— 16,7
406	n.o.	+ 0,1	408	55,2	+ 51,8	016	15,6	+ 20,1			
506	n.o.	— 5,3	508	66,2	+ 49,5	017	19,5	+ 22,1	061	20,8	— 20,3
606	n.o.	— 10,8	608	74,0	+ 56,1	018	84,0	— 71,2	062	n.o.	— 0,9
706	6,8	— 15,1	708	62,2	+ 61,3	019	10,9	— 8,4	063	n.o.	— 0,3
806	5,0	— 13,0	808	8,0	+ 7,5	0110	40,0	+ 33,0	084	n.o.	+ 0,3
			908	n.o.	— 4,1	0111	16,9	+ 9,7	065	20,2	+ 23,4
108	34,5	— 30,0	1008	n.o.	— 4,8	0112	29,1	+ 23,6	066	n.o.	— 0,9
208	47,6	— 46,7	1108	5,3	— 10,1	0113	n.o.	+ 3,4	067	9,5	— 13,6
308	36,9	— 46,2				0114	24,6	— 18,7			
408	35,7	— 38,5				0115	8,1	— 4,9	071	8,5	— 10,5
508	24,0	— 21,3	1010	40,3	— 38,3				072	8,3	— 3,0
608	17,2	— 13,7	2010	52,0	— 49,5	021	29,0	— 27,9	073	10,9	+ 15,6
708	4,7	— 7,2	3010	54,4	— 47,3	022	34,3	+ 35,5	074	6,9	+ 3,1
			4010	47,6	— 45,7	023	7,3	+ 19,8	075	5,8	— 4,2
1010	30,7	— 28,0	5010	15,3	— 8,6						

Le plan ainsi déterminé ne passe pas par l'origine qui en est distante de 0,15 Å. Les atomes de sélénium et d'oxygène, situés du même côté du plan que l'origine, en sont à 0,11 et 0,18 Å.

Les atomes O, C₂, C₁, C₁', C₂', O' qui constituent le groupe chromophorique de FRIEDLANDER, déterminent un plan dont les auxochromes (atomes de sélénium) sont distants de 0,53 Å.

Parmi les distances entre atomes d'une même demi-molécule, seules seront mentionnées celles qui aboutissent à l'atome de sélénium. En effet, l'erreur entachant les distances entre atomes de carbone ou d'oxygène ne permet de donner aucune conclusion à leur sujet.

$$\text{Se} - \text{C}_1 = 1,97 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \text{Se} - \text{C}_8 = 1,75 \text{ Å}.$$

Les longueurs des liaisons de covalence simple et double

entre ces deux sortes d'atomes sont, d'après L. PAULING (11), 1,94 Å et 1,74 Å. On peut conclure que, compte tenu de l'erreur possible sur la position du carbone, Se — C₈ semble être assez proche d'une liaison double tandis que Se — C₁ serait égale à une liaison simple. L'angle (C₁SeC₈) mesure 80° ± 4°.

Examinons maintenant les distances entre atomes d'unités asymétriques différentes. L'atome d'oxygène (I) a deux atomes de sélénium dans son proche voisinage, Se(I') et Se(II). Les courtes distances qui les séparent, 3,20 et 2,99 Å, sont nettement inférieures à 3,40 Å somme des rayons de van der WAALS donnée par L. PAULING, laissant prévoir une interaction entre ces deux sortes d'atomes.

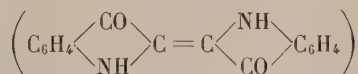
Sur la figure 9, qui représente la structure vue parallèlement à *b* et *a*, sont indiquées les principales distances interatomiques.

III

Structure cristalline de l'indigo.

Cette structure a été déterminée par essais et erreur. Des coordonnées atomiques dans la maille cristalline, on a déduit les longueurs des liaisons et les angles de valence. Une liaison hydrogène bifurquée s'établirait entre le groupe imine et deux oxygènes cétoniques voisins.

La forme cristalline de l'indigo



retenue en vue d'une analyse structurale à la maille suivante :

$$\begin{array}{ll} a = 9,24 \text{ Å} \pm 0,03 \text{ Å} & b = 5,77 \text{ Å} \pm 0,02 \text{ Å} \\ c = 12,22 \text{ Å} \pm 0,03 \text{ Å} & \beta = 117^\circ \end{array}$$

Groupe spatial : P2₁/c, C_{2h}.

Recherche de la structure.

L'isomorphisme de l'indigo et du sélénio-indigo était une hypothèse plausible, basée sur la correspondance étroite des paramètres des deux mailles élémentaires. Lors des premiers essais effectués sur la projection *zox*, on assigna aux atomes de carbone et d'oxygène une place très voisine de celle qu'ils occupent dans la maille du sélénio-indigo; l'atome d'azote remplaça l'atome de sélénium, compte tenu du raccourcissement de la liaison carbone-azote par rapport à la liaison carbone-sélénium. Aucun accord, même approché, entre les facteurs de structure observés et calculés, n'est venu étayer cette hypothèse qui, par la suite, fut abandonnée. La structure de l'indigo

a donc été résolue indépendamment de la précédente, par la méthode d'essais et erreur.

D'après la stéréochimie, l'indigo a une configuration plane. Les vecteurs entre les atomes d'une même molécule se groupent dans un même plan P caractérisé, de ce fait, par une forte densité de PATTERSON. La localisation de ce plan doit permettre de situer, dans la maille cristalline, celui de la molécule qui a même équation si l'on choisit le centre de symétrie de celle-ci comme origine.

Sur la projection de PATTERSON *xy*, (fig. 10) appa-

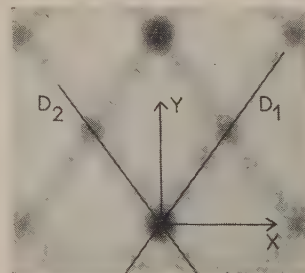


Fig. 10. — Indigo. Projection de PATTERSON XOY. La droite D souligne la direction du plan moléculaire peu incliné sur OZ.

raissent des lignes de forte densité (D), prouvant le parallélisme de l'axe *oz* et du plan P. Ceci est corroboré par la section de PATTERSON-HARKER, perpendiculaire à l'axe

oy à la cote $1/2 b$ (fig. 11). La droite D' qui souligne la

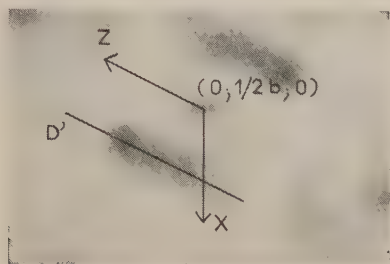


Fig. 11. — Indigo. Section de PATTERSON-HARKER effectuée à la cote $1/2 b$ et parallèle au plan ZOX. La droite D' est située à l'intersection du plan P et du plan de la section.

direction des principaux maxima est l'intersection du plan de la section et du plan P. L'équation de celui-ci est donc, en première approximation :

$$x = \pm 1/2 y$$

(x et y sont ici des coordonnées fractionnaires).

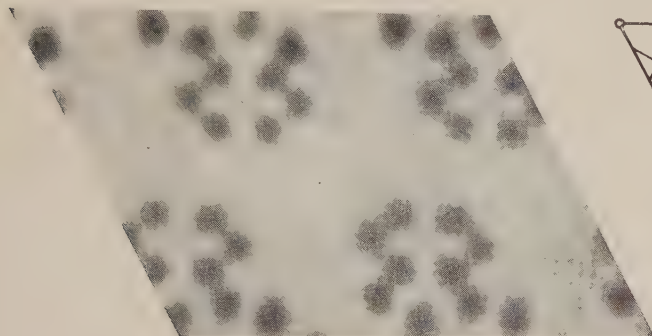


Fig. 12. — Indigo. Projection de densité électronique ZOX. $c = 12,22 \text{ \AA}$

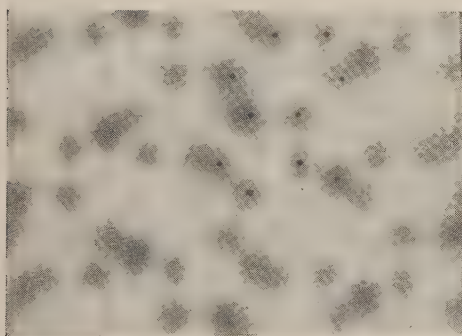


Fig. 13. — Indigo. — Projection de densité électronique YOZ.

Le choix entre + et — revient à considérer soit la molécule passant par l'origine, soit celle dont le centre est à $(0, 1/2 b, 1/2 c)$.

Dix essais ont été faits, où un modèle approché de molécule occupait, dans ce plan, diverses positions différant entre elles par leur degré d'orientation autour de l'origine, jusqu'à un accord satisfaisant entre les F (*hol*) observés et calculés. La projection de densité électronique *zo*, perpendiculaire au paramètre le plus court de la maille, est donnée à l'état définitif par la figure 12.

On a évalué la cote y des atomes à partir des deux autres coordonnées et de l'équation approchée du plan moléculaire, ce qui a conduit à la projection de densité électro-

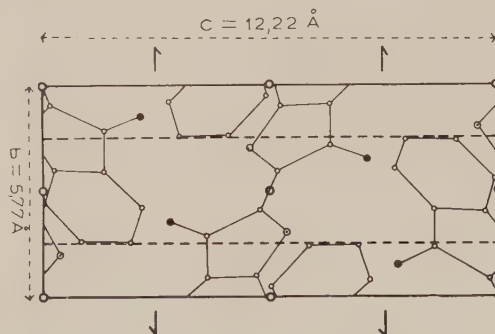
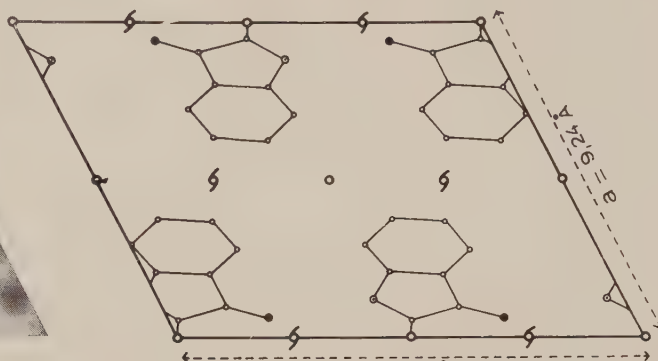
nique *yo*, (fig. 13), après trois développements en série de FOURIER. La superposition entre atomes de molécules voisines empêche d'obtenir cette dernière coordonnée avec précision. Pour la déterminer, nous avons eu recours à la projection partielle du contenu de la maille compris entre les cotes 0 et $a/2$ et effectuée parallèlement à l'axe *ox*.

Neuf cycles de calculs de facteurs de structure (*hol*) et de séries différence *zo* ont précisé les coordonnées x et z des atomes. Des calculs analogues ont été effectués à quatre reprises pour les F (*okl*) et la projection *yo*.

Précision.

Les erreurs sur les coordonnées, selon CRUIKSHANK s'élèvent à :

	$\sigma(x)$	$\sigma(y)$	$\sigma(z)$	$\sigma(a)$
Carbone.....	0,018 Å	0,020 Å	0,016 Å	0,03 Å
Azote.....	0,016 Å	0,017 Å	0,014 Å	0,027 Å
Oxygène.....	0,013 Å	0,015 Å	0,012 Å	0,023 Å



On en déduit les erreurs sur les liaisons :

Carbone-carbone	Carbone-azote	Carbone-oxygène	Azote-oxygène
0,045 Å	0,041 Å	0,04 Å	0,036 Å

L'imprécision moyenne sur les angles est de 3°.

On peut comparer ci-dessous les valeurs observées et calculées des facteurs de structure des strates *hol*, *okl*, 1 *kl*, 2 *kl* et 3 *kl*.

<i>hkl</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>hkl</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>hkl</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>hkl</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>
000			2012	3,9	+ 3,5	6012	16,3	+ 13,3	044	14,2	— 14,4
100	54,8	+ 55,0				7012	13,1	+ 9,2	045	13,5	— 16,0
200	26,9	— 25,6	102	66,6	+ 76,7				046	n.o.	— 2,5
300	21,0	+ 20,3	202	13,2	— 12,9	1014	7,1	+ 5,5	047	8,0	— 7,9
400	16,3	— 17,5	302	n.o.	— 2,6	2014	3,6	— 0,4	048	7,8	— 8,1
500	8,5	— 8,3	402	3,7	+ 2,2	3014	10,6	+ 7,3			
600	11,0	— 12,5	502	3,1	+ 1,5	4014	10,8	+ 7,7	051	12,6	+ 13,0
700	15,1	— 17,2	602	24,9	+ 28,0	5014	n.o.	+ 1,9	052	9,7	+ 8,1
			702	4,6	+ 3,9	6014	n.o.	— 0,6	053	8,0	— 4,2
001	0	0	802	10,4	— 7,4	7014	n.o.	+ 0,1	054	8,0	— 8,2
002	19,8	+ 20,8				8014	2,3	— 1,7	055	n.o.	+ 0,2
003	0	0				9014	5,6	— 7,3	056	13,3	+ 15,3
004	4,1	+ 4,1	104	8,5	— 5,7				057	7,3	+ 4,1
005	0	0	204	25,9	— 24,6	010	0	0	058	11,4	— 16,5
006	14,5	+ 12,9	304	9,7	+ 10,5	020	26,8	— 38,9			
007	0	0	404	n.o.	+ 5,9	030	0	0	061	n.o.	— 2,4
008	13,1	+ 12,4	504	11,2	— 15,1	040	9,9	— 3,9	062	7,4	— 5,7
009	0	0	604	6,1	+ 6,0	050	0	0	063	n.o.	— 3,9
0010	n.o.	+ 4,1	704	12,5	+ 13,8	060	21,3	— 21,3	064	n.o.	— 0,6
0011	0	0	804	5,9	— 8,2				065	6,6	+ 7,5
0012	14,1	— 10,9	904	11,1	— 13,0	011	22,9	— 22,5			
0013	0	0	1004	5,3	— 4,5	012	n.o.	— 0,7	071	n.o.	+ 0,7
0014	5,0	+ 7,5				013	n.o.	+ 0,1	072	n.o.	+ 0,2
			106	22,0	+ 21,2	014	20,5	+ 17,5	073	n.o.	— 4,5
102	42,0	— 45,3	206	27,5	— 32,2	015	n.o.	— 4,6	074	5,7	+ 6,6
202	11,1	— 11,3	306	10,1	— 14,9	016	16,0	+ 20,1			
302	25,4	— 25,7	406	26,5	+ 29,2	017	10,6	— 9,4	110	10,8	— 14,9
402	6,7	— 6,9	506	21,1	+ 19,1	018	10,3	— 10,4	120	5,3	— 2,5
502	n.o.	— 1,7	606	26,5	+ 26,6	019	n.o.	— 4,8	130	5,2	— 12,2
602	10,8	— 13,9	706	12,4	+ 12,6	0110	16,0	— 15,9	140	14,2	— 17,4
702	n.o.	+ 3,3	806	n.o.	— 0,7	0111	n.o.	+ 0,5	150	11,3	— 12,7
802	n.o.	+ 3,9	906	7,7	+ 9,6	0112	7,0	+ 7,5			
902	5,4	+ 9,2	1006	n.o.	— 1,8				111	54,8	+ 53,6
			1106	6,6	— 9,3	021	30,1	— 29,8	121	21,9	— 21,8
104	35,3	+ 31,0				022	11,4	+ 15,3	131	11,7	— 8,9
204	14,4	+ 7,1	108	7,3	+ 3,3	023	42,3	+ 41,9	141	13,0	+ 12,9
304	24,8	+ 24,9	208	n.o.	+ 5,8	024	18,3	+ 24,8	151	n.o.	— 2,0
404	23,3	+ 22,8	308	19,0	— 17,6	025	10,5	— 9,9	161	7,3	— 7,2
504	9,5	— 12,0	408	6,8	— 2,2	026	9,3	+ 12,0	171	10,1	— 10,3
604	10,0	— 10,9	508	n.o.	+ 0,3	027	7,2	+ 9,6			
704	n.o.	— 0,5	608	3,5	+ 2,8	028	14,3	+ 14,8	112	61,0	— 66,9
804	4,5	— 5,1	708	13,2	+ 14,6	029	8,0	+ 7,4	122	7,1	+ 8,1
			808	20,7	— 24,4	0210	n.o.	+ 0,6	132	n.o.	+ 1,5
106	6,0	+ 1,4	908	14,9	— 16,2	0211	n.o.	— 4,0	142	4,8	+ 1,4
206	6,6	+ 6,7	1008	13,4	+ 16,6	0212	6,5	+ 5,6	152	3,0	— 6,1
306	n.o.	— 1,7							162	n.o.	+ 3,0
406	7,5	— 7,5				031	19,8	— 21,4	172	8,8	+ 8,4
506	12,1	— 13,8	1010	5,3	+ 2,4	032	30,4	— 27,8			
606	9,3	— 9,9	2010	18,5	+ 12,4	033	n.o.	— 1,4	113	9,5	+ 16,3
706	5,6	— 6,3	3010	24,6	+ 20,7	034	16,0	— 15,4	123	8,1	+ 10,5
			4010	19,7	+ 12,0	035	13,0	— 13,1	133	n.o.	— 2,1
108	15,8	+ 14,5	5010	26,2	+ 25,6	036	15,7	— 14,8	143	13,4	— 11,5
208	12,9	— 16,2	6010	18,5	+ 15,0	037	n.o.	+ 1,4	153	3,0	— 3,4
308	4,2	+ 5,9	7010	11,1	+ 8,3	038	11,3	— 8,2	163	2,2	— 4,2
408	15,3	+ 14,5	8010	n.o.	+ 1,7	039	7,9	— 7,1			
508	5,2	— 6,8	9010	21,9	— 23,3	0310	n.o.	— 2,3	114	20,6	+ 23,3
608	5,8	— 4,8	10010	10,0	— 11,7	0311	9,3	+ 8,1	124	7,6	— 10,0
						0312	11,6	— 9,9	134	2,5	+ 2,8
1010	23,8	— 23,7	1012	6,7	— 12,1				144	n.o.	— 6,2
2010	9,7	— 11,3	2012	13,5	— 13,2	041	9,9	+ 8,0	154	4,5	+ 4,9
3010	15,6	+ 14,3	3012	8,6	+ 6,8	042	n.o.	+ 1,1			
			4012	n.o.	+ 0,9	043	n.o.	+ 2,3	115	21,7	+ 23,5
1012	6,1	— 7,7	5012	n.o.	— 2,6						

<i>hkl</i>	Fo	Fc	<i>hkl</i>	Fo	Fc	<i>hkl</i>	Fo	Fc	<i>hkl</i>	Fo	Fc
125	14,4	— 16,4	134	18,7	+ 19,2	211	27,0	+ 34,4	255	17,6	— 16,7
135	11,8	— 9,9	144	10,7	— 11,1	221	15,6	— 16,9	216	12,1	+ 10,9
145	14,3	— 12,7	154	8,7	+ 11,4	231	3,8	+ 7,2	226	20,3	+ 14,6
155	n.o.	+ 0,6	115	18,1	+ 14,6	241	18,0	+ 18,0	236	4,3	+ 3,1
165	5,2	+ 3,5	125	7,8	— 15,0	251	13,3	— 13,0	246	10,6	— 10,5
116	14,4	— 11,7	135	n.o.	— 1,7	212	8,0	— 10,7	217	n.o.	+ 3,4
126	7,6	— 9,3	145	n.o.	+ 0,1	222	14,0	— 13,6	227	19,7	+ 14,5
136	13,6	— 9,2	155	10,1	— 7,5	232	n.o.	+ 2,7	237	12,9	+ 12,5
146	5,6	+ 5,2	165	9,2	— 9,2	242	14,5	+ 14,5	247	10,9	+ 9,2
156	2,2	+ 1,4	116	7,3	— 9,6	213	21,5	+ 21,7	257	6,5	— 7,3
117	n.o.	+ 0,9	126	4,2	+ 4,3	223	9,7	— 11,7	267	7,8	— 6,6
127	9,7	+ 10,5	136	10,2	+ 9,7	233	n.o.	— 1,3	218	11,6	— 10,2
137	n.o.	+ 0,4	146	5,3	— 2,4	243	12,0	— 9,8	228	n.o.	— 9,4
147	3,8	— 4,2	156	2,9	— 3,7	214	8,6	+ 6,6	238	19,1	— 19,4
118	n.o.	+ 2,4	166	7,0	— 11,2	224	14,3	— 12,4	248	n.o.	+ 6,1
128	9,8	— 12,4	117	8,6	— 7,8	234	10,7	— 8,4	258	n.o.	+ 1,8
138	3,0	— 3,5	127	10,3	+ 8,3	215	18,5	+ 17,6	268	6,6	— 4,8
148	6,9	+ 6,6	137	12,4	+ 11,5	225	4,3	— 5,1	219	10,1	+ 11,0
119	12,8	+ 12,1	147	5,9	+ 8,4	235	8,6	— 7,5	229	9,7	+ 10,8
129	6,8	— 7,3	157	n.o.	— 1,7	249	12,1	— 8,5	239	n.o.	+ 1,3
139	3,2	— 3,2	167	5,6	— 6,1	216	13,7	— 13,7	249	4,8	+ 5,8
149	6,8	— 5,9	118	18,4	— 18,7	226	15,9	— 15,3	2110	6,7	+ 3,3
159	8,7	— 7,6	128	3,2	+ 4,4	236	10,7	+ 10,4	2210	n.o.	— 3,5
110	4,8	+ 5,5	138	10,0	+ 12,9	246	6,5	+ 6,7	2310	n.o.	+ 3,9
120	n.o.	+ 0,3	148	5,6	— 4,5	217	6,9	+ 7,4	2410	8,8	— 6,7
130	10,6	— 8,3	158	n.o.	+ 1,6	218	11,9	+ 12,4	2111	n.o.	— 3,6
140			168	4,3	— 5,3	219	9,4	— 7,4	2211	10,2	+ 10,2
111	n.o.	+ 2,2	119	n.o.	— 1,3	229	6,8	— 6,3	2311	4,6	+ 5,4
121	n.o.	— 2,6	129	7,0	— 4,7	211	44,0	+ 54,6	2411	7,9	— 8,8
131	3,8	+ 5,3	139	n.o.	— 2,0	221	9,5	+ 9,4	2112	6,7	+ 5,1
141	7,5	— 7,2	149	5,6	— 9,0	231	15,7	— 15,4	2212	8,2	+ 8,5
112	7,2	+ 6,9	110	19,4	+ 15,3	241	4,4	+ 7,2	310	22,6	— 25,7
122	4,1	+ 4,2	120	12,8	+ 9,5	251	4,9	— 5,0	320	n.o.	— 3,9
132			130	7,1	+ 12,2	212	n.o.	— 0,1	330	7,1	— 9,8
142	n.o.	— 2,2	140	16,3	— 10,5	222	24,1	+ 19,2	340	5,6	+ 6,6
152	n.o.	+ 3,6	111	3,4	— 4,9	232	10,2	— 14,5	311	20,1	— 18,5
162	13,9	— 15,8	121	3,3	+ 3,1	242	8,8	— 9,5	321	37,9	— 37,0
113	4,8	+ 4,7	131	12,6	— 17,8	213	6,6	— 6,0	331	9,5	+ 7,9
123	19,3	— 20,2	141	n.o.	— 0,4	223	17,8	+ 9,5	341	4,2	+ 3,0
133	18,0	+ 15,9	151	11,0	+ 11,1	233	15,1	+ 18,0	351	4,4	— 5,1
143	n.o.	+ 0,7	161	12,5	— 11,6	243	9,9	+ 11,5	312	17,3	+ 17,2
153	6,3	— 5,2	112	16,8	+ 18,9	214	25,6	— 21,7	322	23,2	+ 26,1
114	21,0	— 21,8	122	11,8	— 10,8	224	16,2	+ 8,4	332	5,1	+ 4,3
124	7,1	+ 8,2	132	3,8	— 10,3	234	18,5	— 20,6	342	3,9	— 4,7
			142	n.o.	+ 3,3	244	8,5	— 7,7	313	n.o.	+ 0,8
			152	n.o.	+ 3,6	215	32,8	+ 40,7	323	n.o.	— 4,1
			162	13,9	— 15,8	225	7,0	— 4,0	333	4,0	— 5,3
			113	2,8	+ 4,7	235	n.o.	+ 4,0	343	4,0	— 4,1
			123	4,0	— 4,5	245	n.o.	+ 1,9	314	13,7	— 14,2
			133						324	n.o.	— 0,9
			143								
			153								
			114								
			124								

<i>hkl</i>	Fo	Fc	<i>hkl</i>	Fo	Fc	<i>hkl</i>	Fo	Fc	<i>hkl</i>	Fo	Fc
334	8,9	— 9,2	311	27,4	+ 35,8	364	6,5	— 6,9	338	8,1	— 6,9
344	2,6	— 3,2	321	1,9	— 3,9				319	9,4	+ 7,6
354	5,6	— 3,4	331	11,2	— 9,2	315	14,5	+ 7,1	329	9,0	+ 9,0
			341	7,2	+ 7,5	325	2,2	+ 4,1	339	8,3	— 6,8
315	5,4	— 7,1	351	15,9	— 13,6	335	4,2	— 2,2	349	9,8	+ 9,4
325	9,4	— 10,4				345	n.o.	+ 1,9			
335	5,0	— 5,8	312	10,7	— 18,0	355	8,5	— 10,3	3110	8,7	+ 8,6
345	5,1	+ 6,1	322	n.o.	— 6,7	365	6,9	+ 6,2	3210	6,1	— 7,1
355	8,6	+ 5,9	332	7,5	+ 6,7				3310	17,5	— 17,9
			342	6,8	+ 9,9	316	6,0	— 4,1			
316	7,5	— 6,0	352	10,6	— 11,7	326	13,1	+ 10,9	3111	n.o.	+ 2,1
326	n.o.	+ 1,8				336	6,3	+ 9,2	3211	15,7	+ 13,2
336	n.o.	+ 2,1	313	12,6	— 14,3	346	5,9	— 7,8	3311	n.o.	— 1,9
346	4,2	+ 4,2	323	6,5	+ 2,1	356	5,5	— 5,6	3411	2,9	— 2,0
			333	7,0	+ 6,8						
317	n.o.	+ 1,2	343	4,3	— 3,1	317	8,6	+ 7,0	3112	7,6	+ 4,4
327	6,7	— 6,9	353	4,4	— 4,3	327	7,1	+ 3,7	3212	5,4	+ 3,7
			363	3,2	+ 3,4	337	n.o.	+ 3,5			
318	5,7	— 7,4				347	5,1	— 5,6	3113	2,3	— 3,0
328	n.o.	— 1,6	314	7,0	— 9,4	357	9,9	— 9,9			
338	5,7	+ 6,6	324	28,9	+ 26,5				3114	2,0	— 2,3
			334	20,5	— 19,8	318	2,9	— 2,9			
319	6,5	— 6,0	344	6,2	— 4,0	328	19,5	+ 16,4	3115	2,2	+ 4,3
329	6,4	— 5,7	354	n.o.	+ 1,9						

Description de la structure.

Les conventions de numérotage des atomes et des unités asymétriques sont les mêmes que celles adoptées pour le séléno-indigo.

Les coordonnées atomiques sont les suivantes :

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C ₁	0,053	0,092	0,020
C ₂	0,097	0,215	0,138
C ₃	0,196	0,410	0,138
C ₄	0,276	0,579	0,223
C ₅	0,366	0,742	0,199
C ₆	0,373	0,741	0,088
C ₇	0,295	0,554	0,004
C ₈	0,208	0,401	0,028
N	0,120	0,198	— 0,040
O	0,058	0,149	0,220

Le plan moyen, au voisinage duquel se situent les atomes de carbone de la molécule a été déterminé par la méthode des moindres carrés. Son équation :

$$0,0872 Z - 0,701 Y + X = 0,053$$

est définie dans un espace métrique et un système de référence dont OY et OZ sont parallèles à $\vec{b}$ et $\vec{c}$ et OX perpendiculaire à OY et OZ. Sa normale fait un angle de 55° avec l'axe OY, de 35° et de 86° avec les axes OX et OZ.

Les distances au plan des différents atomes de carbone, données dans le tableau ci-dessous, sont toutes comprises dans le domaine de l'erreur calculée selon CRUIKSHANK et leur moyenne quadratique, égale à 0,02 Å, est nettement inférieure à celle-ci.

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
<i>z</i> (Å)	0,01	0,01	0,02	0	0,02	0,03	0,01	0,02

Le plan ne passe pas par l'origine qui en est distante

de 0,04 Å. De même, les atomes d'oxygène et d'azote, situés du côté du plan opposé à celui de l'origine, en sont

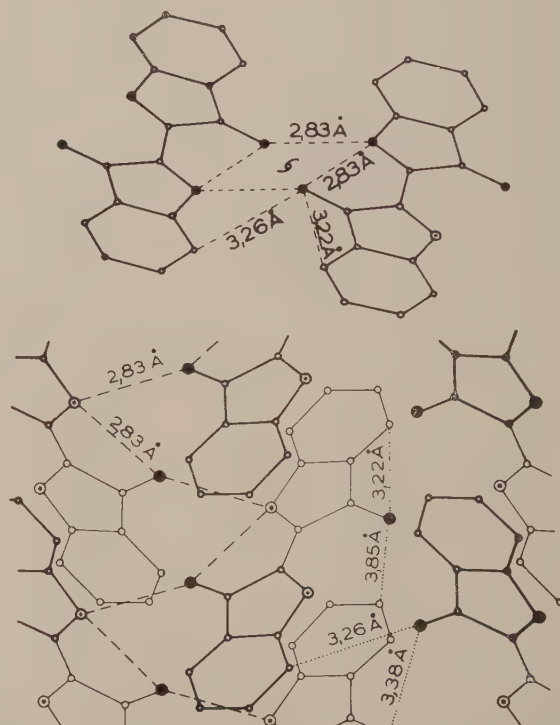


Fig. 14. — Projections de la structure effectuées parallèlement à OY et OX.

distants de 0,03 et 0,04 Å, ceci paraissant montrer que le noyau pentagonal est distordu.

Les atomes O, C₂, C₁, C'₁, C'₂, O' constituant le groupe

chromophorique de FRIEDLANDER sont dans un même plan dont les atomes d'azote des groupements auxochromes s'écartent de 0,06 Å.

Dans une même demi-molécule, les distances entre atomes et les angles de valence sont les suivants :

$C_1 - C'_1$	1,37 Å	$C_6 - C_7$	1,42 Å
$C_1 - C_2$	1,47	$C_7 - C_8$	1,34
$C_2 - C_3$	1,46	$C_8 - C_3$	1,40
$C_3 - C_4$	1,36	$C_8 - N$	1,44
$C_4 - C_5$	1,39	$N - C_1$	1,34
$C_5 - C_6$	1,40	$C_2 - O$	1,29
Angle ($C_1 C_1 C_3$)	122°	Angle ($C_3 C_4 C_5$)	120°
($C_5 C_1 N$)	110°	($C_4 C_5 C_6$)	122°
($C_1 C_1 N$)	128°	($C_5 C_6 C_7$)	116°
($C_1 C_2 C_3$)	104°	($C_6 C_7 C_8$)	120°
($C_1 C_2 O$)	124°	($C_7 C_8 N$)	131°
($C_5 C_2 O$)	131°	($C_7 C_8 C_3$)	117°,5
($C_2 C_3 C_8$)	108°	($C_3 C_8 N$)	107°
($C_2 C_3 C_4$)	132°	($C_8 N C_1$)	110°
($C_4 C_3 C_8$)	119°		

A titre de comparaison, voici quelles sont, d'après PAULING (11) et d'après A. et B. PULLMANN (31), les longueurs de différentes liaisons de covalence.

2° Dans le cycle pentagonal, les distances sont trouvées, d'une façon générale, inférieures aux valeurs admises pour des liaisons de covalence simples. La distance $C_1 - N$ est particulièrement courte, tandis que $C_8 - N$ se rapproche davantage d'une liaison simple.

3° La distance $C_3 - O$ est plus longue qu'une liaison cétonique ordinaire, égale à 1,22 ou 1,23 Å.

4° Enfin, il semblerait que $C_1 - C'_1$ soit assez proche d'une double liaison; cependant on peut formuler quelques réserves à son sujet car les erreurs sur les positions des deux atomes de carbone centrosymétriques l'un de l'autre s'ajoutent.

Considérons, maintenant, les distances entre unités asymétriques différentes. L'atome d'oxygène est équidistant de deux groupements imine $(NH)_I$ et $(NH)_{II}$; réciproquement $(NH)_{II}$ est à la même distance de $(O)_I$ et de $(O)_{II}$, l'angle des deux directions $(N)_{II} - (O)_I$ et $(N)_{II} - (O)_{II}$ étant de 71°. Ces distances, égales à 2,83 Å, sont nettement inférieures à la somme des rayons de van der WAALS des deux groupements envisagés (3,4 à 3,6 Å) et pourraient correspondre à des liaisons hydrogène. La présence d'un seul atome d'hy-

Liaison	Carbone-carbone		Carbone-azote		Carbone-oxygène	
	simple	double	simple	double	simple	double
L. PAULING.....	1,54 Å	1,33 Å	1,47 Å	1,27 Å	1,43 Å	1,22 Å
A. et B. PULLMANN.....	1,54	1,34	1,47	1,26	1,43	1,23

On peut faire plusieurs remarques :

1° Dans le noyau benzénique, les liaisons $C_3 - C_4$ et $C_7 - C_8$ sont anormalement courtes, tandis que $C_3 - C_8$, $C_4 - C_5$, $C_5 - C_6$ et $C_6 - C_7$ sont voisines de la moyenne généralement admise de 1,39, 1,40 Å.

drogène amène à formuler l'hypothèse, discutée plus loin, de liaisons bifurquées à proton unique.

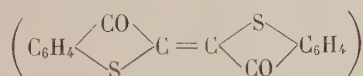
La figure 14 redonne les projections de la structure effectuées parallèlement à $\vec{b}$ et $\vec{a}$, où sont indiquées les principales distances interatomiques.

IV

Structure cristalline du thio-indigo.

Cette structure a été déterminée en partie par la méthode de l'atome lourd, en partie par essais et erreur. Des coordonnées atomiques dans la maille cristalline, on a déduit les longueurs des liaisons et les angles de valence. Une courte distance soufre-oxygène entre atomes à première vue non liés, a été mise en évidence.

La forme cristalline I du thio-indigo



a été étudiée du point de vue structural. Les dimensions de la maille élémentaire sont les suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 7,91 \text{ Å} \pm 0,03 \text{ Å} & b &= 3,97 \text{ Å} \pm 0,02 \text{ Å} \\ c &= 20,41 \text{ Å} \pm 0,03 \text{ Å} & \beta &= 93^\circ \end{aligned}$$

Groupe spatial : $P 2_1/c$, C_{2h}^2 .

Recherche de la structure.

La structure du thio-indigo a été résolue indépendamment de celle de l'indigo et du sélénio-indigo, par la combinaison des deux méthodes de « l'atome lourd » et d'essais et erreur. La maille élémentaire de la forme cristalline étudiée est très différente des mailles de l'indigo et du sélénio-indigo, laissant prévoir une tout autre répartition spatiale des molécules.

Le paramètre b , exceptionnellement court (3,9 Å) est lié à une faible inclinaison du plan moléculaire sur zox .

De ce fait, les principaux maxima relatifs aux distances entre atomes de soufre et de carbone ou d'oxygène sont assez bien résolus sur la projection de PATTERSON effectuée parallèlement à oy (fig. 15). Le sommet A, choisi comme

d'où l'on déduit la cote y de l'atome de soufre :

$$y = \frac{\rho}{2} = 0,14.$$

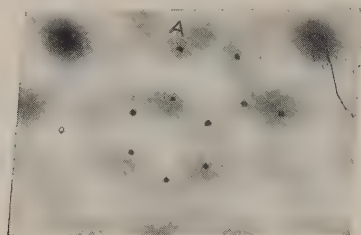


Fig. 15. — Thio-indigo. Projection de PATTERSON ZOY.

extrémité du vecteur entre atomes de soufre centrosymétriques, a pour coordonnées fractionnaires :

$$u = -0,5462 \quad w = 0,0498.$$

Celles de l'atome de soufre, dans la maille, sont donc :

$$x = \frac{u}{2} = -0,2731 \quad z = \frac{w}{2} = 0,0249.$$

On peut, en outre, déduire celles, plus approchées, des autres atomes de la molécule.

Six hypothèses d'orientation du plan moléculaire basées

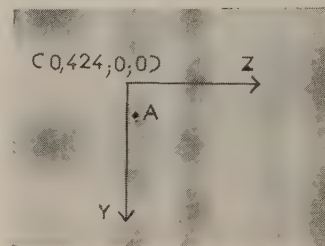


Fig. 17. — Thio-indigo. Section de PATTERSON parallèle à YOZ et effectuée à la cote $x = 0,424$.

sur l'aspect de la projection de PATTERSON yoz , ont été successivement envisagées et, finalement, le diagramme de densité électronique yoz de la figure 18 a été obtenu.

Quatre sections de FOURIER-BRAGG, parallèles à yoz aux cotes $x_1 = 0,032$, $x_2 = 0,138$, $x_3 = 0,275$, $x_4 = 0,428$ sont venues confirmer les positions des atomes.

Trois cycles de calculs de facteurs de structure et de

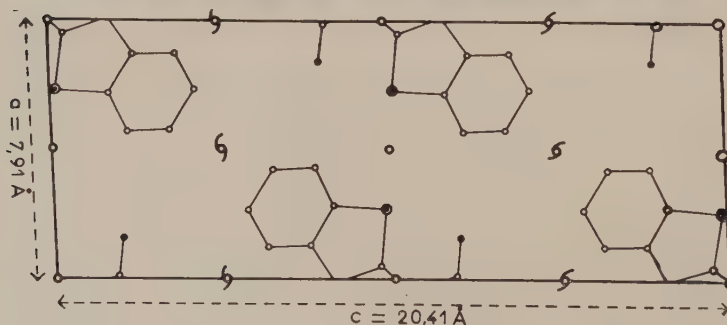
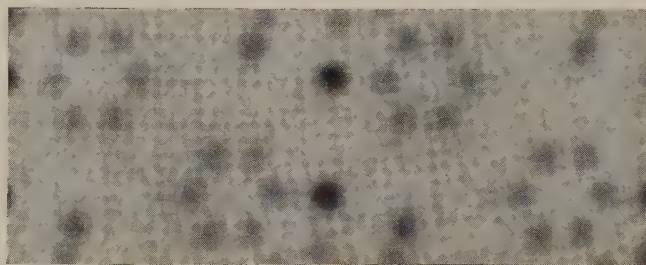


Fig. 16. — Thio-indigo. Projection de densité électronique ZOY.

La projection de densité électronique de la figure 16 a été obtenue, à l'état définitif, après deux approximations.

Sur la projection de PATTERSON yoz , on ne peut qu'assez grossièrement fixer la direction du plan moléculaire, peu incliné sur ox , les sommets relatifs au soufre ne sont pas du tout résolus.

La section de PATTERSON parallèle à yoz à la cote $x = 0,424$ (fig. 17) a fourni la coordonnée ρ du sommet A :

$$\rho = 0,28$$

séries ($F_o - F_c$) ont été effectués pour chacune des deux projections étudiées en vue d'améliorer les coordonnées atomiques.

Précision.

Les erreurs sur les coordonnées, toujours selon CRUIKSHANK, sont estimées à :

	$\sigma(x)$	$\sigma(y)$	$\sigma(z)$	$\sigma(a)$
Carbone.....	0,015 Å	0,034 Å	0,015 Å	0,04 Å
Oxygène.....	0,012 Å	0,025 Å	0,012 Å	0,05 Å
Soufre.....	0,004 Å	0,009 Å	0,004 Å	0,01 Å

Les atomes de carbone de la molécule se localisent au voisinage d'un plan dont l'équation est définie de la même façon que dans les structures précédentes.

$$0,318 X + 2,250 Y - Z = 0,0365.$$

Les angles formés par sa normale avec les axes OX, OY et OZ sont respectivement de 83°, 25° et 66°.

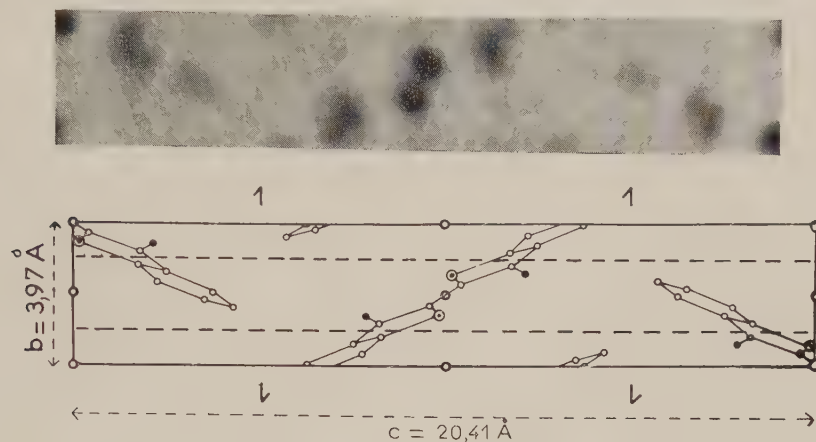


Fig. 18. — Thio-indigo. Projection de densité électronique YOZ.

Les domaines d'imprécision, sur les liaisons, sont les suivants :

Carbone-carbone	Carbone-oxygène	Carbone-soufre	Carbone-oxygène
0,057 Å	0,05 Å	0,041 Å	0,032 Å

L'erreur statistique sur les angles entre liaisons carbone-carbone est estimée à 4° et celle sur l'angle (C_3SC_1) est de 2°.

Comme on peut le voir, la plus grande part d'imprécision provient de la coordonnée y , parallèle à la très courte périodicité. Ceci est encore accentué par la superposition des atomes sur les projections autres que zox .

On peut comparer, ci-contre, les valeurs calculées et mesurées des facteurs de structure hol , okl et $h1l$.

Description de la structure.

Les mêmes conventions de numérotage que celles des structures précédentes ont été adoptées pour les atomes et les unités asymétriques. Les dernières coordonnées atomiques sont les suivantes :

	x/a	y/b	z/c
C_1	0,0497	0,074	0,0214
C_2	0,0145	0,199	0,0895
C_3	0,1298	0,341	0,1246
C_4	0,1250	0,482	0,1870
C_5	0,2683	0,587	0,2138
C_6	0,4234	0,544	0,1752
C_7	0,4319	0,412	0,1126
C_8	0,2843	0,300	0,0870
S	0,2712	0,138	0,0085
O	0,1603	0,154	0,1080

Les distances à ce plan des atomes de carbone, figurant dans le tableau ci-dessous, sont nettement inférieures à l'erreur moyenne déduite des formules de CRUIKSHANK. Leur moyenne quadratique est de 0,016 Å.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
$\delta(\text{Å})$	0,022	0,023	0,021	0,016	0,002	0,02	0,017	0

L'origine est située à 0,015 Å du plan ainsi déterminé. Cette valeur, voisine de l'erreur entachant la position des atomes de carbone peut avoir une signification si l'on considère que huit atomes et pas seulement trois, comme il est strictement nécessaire, ont servi à déterminer l'équation du plan moléculaire.

Les distances, à ce plan, des atomes de soufre et d'oxygène sont de 0,08 Å et 0,16 Å, le second atome étant situé du même côté que l'origine et le premier de l'autre côté.

Les atomes O, C_2 , C_1 , C_1' , C_2' , O' déterminent un plan (plan du groupe chromophorique de FRIEDLANDER) dont l'atome de soufre (auxochrome) est distant de 0,13 Å.

Dans une même molécule, les distances entre atomes et les angles de valence sont les suivants :

$C_1 - C_1'$	1,34 Å	$C_6 - C_7$	1,38 Å
$C_1 - C_2$	1,53	$C_7 - C_8$	1,38
$C_2 - C_3$	1,49	$C_8 - C_3$	1,41
$C_3 - C_4$	1,39	$C_8 - S$	1,73
$C_4 - C_5$	1,35	$S - C_1$	1,77
$C_5 - C_6$	1,43	$C_2 - O$	1,20
Angle ($C_1C_1C_2$)	130°	Angle ($C_3C_4C_5$)	121°
(C_2C_1S)	102°	($C_4C_5C_6$)	116°
(C_1C_1S)	125°	($C_5C_6C_7$)	124°
($C_1C_2C_3$)	110°	($C_6C_7C_8$)	118°
(C_1C_2O)	119°	(C_7C_8S)	125°
(C_3C_2O)	131°	($C_7C_8C_3$)	118°
($C_2C_3C_8$)	110°	(C_8C_8S)	117°
($C_2C_3C_4$)	128°	(C_8SC_1)	92°
($C_4C_3C_8$)	122°		

<i>hkl</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>hkl</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>hkl</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>hkl</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>
001	0	0	3014	n.o.	— 1,0	1012	23,8	— 22,2	7010	16,7	+ 18,1
002	34,5	+ 45,8	3016	25,6	— 23,9	1014	15,9	— 15,5	7012	10,5	+ 11,0
003	0	0	3018	n.o.	— 1,8	1016	29,4	— 21,7	7014	n.o.	+ 1,4
004	8,7	— 7,2	3020	n.o.	— 4,4	1018	26,6	— 23,2	7016	8,0	+ 5,4
005	0	0	3022	n.o.	— 1,4	1020	7,4	— 6,5	7018	7,7	+ 7,4
006	19,3	+ 23,9	3024	6,0	— 4,0	1022	n.o.	— 2,0			
007	0	0				1024	11,5	— 11,8	902	9,0	— 7,0
008	41,2	+ 40,5	402	30,8	+ 34,0				904	9,9	— 7,4
009	0	0	404	47,6	+ 53,8	202	n.o.	— 0,3	906	5,5	— 10,6
0010	76,7	+ 76,3	406	17,0	+ 16,0	204	29,1	— 26,2	908	8,1	— 9,8
0011	0	0	408	10,1	+ 11,2	206	35,1	— 32,8	9010	8,2	— 11,1
0012	17,2	+ 17,8	4010	26,0	+ 28,1	208	49,6	— 45,4			
0013	0	0	4012	27,5	+ 24,0	2010	23,9	— 29,0	1002	5,2	— 4,6
0014	6,6	— 3,2	4014	28,9	+ 28,2	2012	n.o.	— 0,7			
0015	0	0	4016	n.o.	+ 3,5	2014	12,6	— 12,4	010	0	0
0016	8,4	+ 7,5	4018	n.o.	+ 1,7	2016	18,9	— 14,4	020	6,5	+ 3,4
0017	0	0	4020	10,2	+ 8,5	2018	18,2	— 13,1	030	0	0
0018	10,0	+ 8,0	4022	7,3	+ 7,8				040	12,8	— 13,1
						302	14,7	+ 13,5			
100	27,8	+ 25,0	502	4,6	+ 5,9	304	62,5	+ 58,3	011	20,6	+ 19,3
200	27,3	— 33,5	504	4,7	— 10,2	306	13,8	+ 19,6	012	59,0	— 60,6
300	5,0	+ 5,5	506	n.o.	— 5,6	308	16,6	— 15,7	013	68,8	+ 80,0
400	17,6	+ 20,5	508	n.o.	— 6,5	3010	9,1	+ 12,5	014	45,6	— 46,8
500	16,4	— 14,5	5010	n.o.	+ 5,3	3012	15,4	+ 14,7	015	8,1	+ 9,4
600	16,7	— 15,4	5012	11,0	+ 10,9	3014	34,4	+ 33,4	016	29,3	+ 26,3
700	33,1	+ 31,4	5014	n.o.	+ 1,1	3016	8,0	+ 7,9	017	44,1	+ 37,6
800	4,9	+ 5,4	5016	n.o.	— 2,7	3018	12,8	— 9,5	018	29,0	+ 23,0
900	9,6	— 8,6	5018	n.o.	+ 3,5	3020	10,0	+ 7,3	019	22,3	+ 21,2
1000	4,6	— 4,1	5020	9,6	+ 9,6	3022	11,1	+ 9,3	0110	14,6	— 17,1
						3024	11,5	+ 11,4	0111	8,7	+ 8,5
102	54,5	+ 55,6	602	21,1	— 22,1				0112	32,7	— 32,3
104	23,1	— 16,6	604	12,6	— 11,2	402	26,4	+ 32,9	0113	22,7	+ 18,2
106	21,8	+ 22,4	606	16,1	— 16,9	404	25,6	+ 23,8	0114	19,8	— 15,4
108	14,8	+ 14,3	608	n.o.	+ 2,2	406	7,2	— 7,1	0115	n.o.	+ 3,5
1010	24,4	+ 22,7	6010	7,5	— 5,7	408	10,5	+ 11,8	0116	10,2	— 7,3
1012	13,0	+ 12,4	6012	12,9	— 10,6	4010	n.o.	+ 2,4	0117	n.o.	— 2,3
1014	6,9	+ 10,2	6014	7,9	— 6,6	4012	14,2	+ 12,3	0118	10,4	— 7,7
1016	17,5	+ 14,6	6016	9,8	— 7,6	4014	10,4	+ 9,8	0119	6,5	+ 5,0
1018	6,6	+ 4,2	6018	8,3	— 8,3	4016	21,9	— 18,5	0120	5,3	— 4,7
1020	n.o.	+ 4,9							0121	4,2	+ 3,9
1022	n.o.	+ 2,1	702	n.o.	— 3,9	502	21,0	— 24,1	0122	9,6	— 6,8
1024	7,2	+ 7,1	704	n.o.	— 2,2	504	22,5	— 18,5	0123	4,1	— 3,4
			706	n.o.	+ 2,2	506	16,2	— 20,1	0124	7,4	— 4,7
202	45,1	— 42,2	708	11,4	+ 11,0	508	12,0	— 8,7			
204	59,3	— 60,4	7010	12,1	+ 13,2	5010	23,9	— 22,6	021	10,3	— 9,8
206	n.o.	— 4,1				5012	18,5	— 16,7	022	19,0	— 22,1
208	5,1	— 4,8	802	n.o.	+ 3,0	5014	23,9	— 22,9	023	n.o.	+ 1,7
2010	16,6	— 21,4	804	6,1	+ 2,7	5016	9,4	— 8,1	024	19,4	+ 13,1
2012	19,5	— 17,5	806	10,6	+ 9,2	5018	n.o.	— 2,9	025	17,9	— 17,5
2014	34,2	— 32,8	808	6,9	+ 5,7	5020	14,0	— 13,4	026	24,8	+ 24,8
2016	n.o.	+ 1,3	8010	6,3	+ 7,2	5022	7,0	— 7,4	027	17,9	— 17,9
2018	n.o.	— 3,7	8012	6,2	+ 4,0				028	13,7	— 13,8
2020	15,7	— 14,0	8014	8,4	+ 10,0	602	8,1	+ 10,0	029	8,0	— 6,2
2022	6,6	— 5,2				604	17,0	— 19,2	0210	n.o.	— 4,3
2024	7,6	— 5,4	902	10,4	— 10,6	606	16,4	— 17,9	0211	15,5	— 15,1
			904	9,7	— 10,7	608	12,6	— 11,3	0212	8,8	— 6,1
302	34,4	+ 44,8				6010	7,2	— 5,5	0213	12,8	— 16,2
304	18,2	+ 17,0	102	24,8	— 23,5				0214	n.o.	— 6,7
306	10,1	— 13,9	104	9,1	+ 6,7	702	14,7	+ 15,5	0215	18,9	— 16,1
308	13,1	+ 11,8	106	45,1	— 45,1	704	4,7	— 6,3	0216	5,5	+ 4,1
3010	n.o.	— 1,6	108	n.o.	— 2,1	706	5,5	+ 2,7	0217	4,6	— 3,4
3012	16,6	+ 20,3	1010	3,8	— 5,1	708	6,6	+ 2,5	0218	n.o.	+ 1,6

<i>hkl</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>hkl</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>hkl</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>hkl</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>
0219	11,2	— 8,6	1115	23,6	— 24,0	414	18,8	— 21,6	711	n.o.	— 4,5
0220	6,9	— 5,2	1116	8,6	— 9,2	415	22,0	+ 21,5	712	n.o.	— 4,7
0221	12,6	— 9,9	1117	9,9	— 9,4	416	17,8	— 18,1	713	13,5	+ 17,0
0222	4,9	— 2,6	1118	n.o.	+ 2,2	417	10,1	+ 12,5	714	5,0	— 9,8
0223	7,8	— 9,3	1119	4,9	— 1,9	418	8,4	— 10,8	715	n.o.	+ 0,9
031	15,9	— 19,3	1120	n.o.	+ 2,0	419	6,2	— 5,4	716	8,1	+ 7,2
032	n.o.	— 0,2	1121	7,5	— 11,3	4110	n.o.	— 2,6	717	n.o.	+ 0,3
033	8,8	— 6,9	1122	n.o.	— 2,9	4111	3,0	+ 2,9	718	9,4	+ 10,4
034	8,9	— 7,5	1123	5,9	— 6,1	4112	11,3	— 16,4	719	4,0	+ 5,4
035	15,5	— 16,7	1124	5,0	— 5,0	4113	7,3	— 11,1			
036	n.o.	+ 3,1	1125	4,6	— 5,5	4114	17,1	— 16,6	811	6,1	+ 6,8
037	11,2	— 8,7	211	16,3	— 13,2	4115	10,4	+ 8,9	812	9,5	— 9,9
038	13,1	— 6,7	212	18,8	+ 17,0	4116	11,5	— 10,4	813	n.o.	+ 3,3
039	8,1	— 8,3	213	5,4	— 7,5	4117	n.o.	+ 4,2	814	6,0	— 7,8
0310	11,4	— 11,9	214	3,5	+ 2,8	4118	n.o.	— 3,6	815	n.o.	— 5,0
0311	14,8	— 17,2	215	18,9	— 12,2	4119	12,6	— 12,4	816	3,7	— 5,5
0312	9,3	— 11,6	216	11,7	— 11,7	4120	n.o.	— 0,5	817	n.o.	— 1,7
0313	n.o.	— 3,4	217	35,2	— 32,7	4121	n.o.	— 0,5	818	6,1	— 5,8
0314	n.o.	— 0,2	218	15,8	+ 17,9	4122	6,3	— 5,5			
0315	n.o.	— 1,3	219	12,9	— 11,3	511	3,8	— 3,1	911	7,1	— 7,3
0316	n.o.	— 1,6	2110	15,7	+ 16,7	512	14,0	— 18,9	912	n.o.	0
0317	3,8	— 6,8	2111	10,1	— 9,6	513	14,2	— 16,2	913	n.o.	— 4,2
0318	11,0	— 7,2	2112	15,0	+ 16,6	514	7,6	— 8,1	914	n.o.	+ 0,4
0319	5,3	— 5,3	2113	5,1	— 4,3	515	9,8	— 10,5	915	n.o.	— 3,9
0320	5,2	— 6,0	2114	n.o.	+ 5,3	516	7,3	— 4,3	916	2,9	— 3,9
			2115	9,2	— 9,0	517	18,7	— 18,6	917	8,1	— 8,6
041	n.o.	— 1,9	2116	n.o.	+ 2,5	518	8,1	— 5,8	918	n.o.	0
042	11,9	— 11,8	2117	10,4	— 9,7	519	17,0	— 10,7	919	3,6	— 6,6
043	n.o.	+ 3,6	2118	11,5	+ 12,4	5110	9,3	— 9,6	9110	n.o.	+ 2,4
044	7,7	— 6,8	2119	6,33	— 6,5	5111	13,0	— 13,3	9111	3,7	— 4,1
045	n.o.	— 0,5	2120	11,6	+ 10,3	5112	n.o.	— 5,3	111	18,7	— 17,0
046	6,1	— 5,7	2121	n.o.	— 1,9	5113	9,6	— 11,3	112	13,8	+ 19,7
047	n.o.	— 4,8	2122	6,3	+ 5,3	5114	n.o.	— 3,1	113	n.o.	— 2,0
048	11,7	— 15,6				5115	3,4	+ 3,0	114	15,4	+ 15,0
049	n.o.	— 1,1	311	36,2	+ 31,6	5116	n.o.	+ 2,8	115	3,6	+ 8,2
0410	5,4	— 8,5	312	39,8	+ 31,4	5117	17,0	— 13,6	116	31,0	+ 27,6
			313	17,4	+ 16,9	5118	n.o.	+ 1,9	117	15,4	+ 16,8
110	45,9	+ 38,5	314	3,2	+ 5,5	5119	7,2	— 5,0	118	26,9	+ 27,5
210	9,8	— 12,9	315	2,3	+ 1,1	5120	n.o.	— 2,5	119	29,2	+ 29,4
310	17,5	— 17,4	316	5,6	— 2,9	5121	5,3	— 3,4	1110	12,4	+ 13,1
410	13,3	+ 18,5	317	16,3	+ 17,3				1111	n.o.	+ 2,9
510	14,0	+ 15,6	318	3,7	+ 3,0	611	9,5	— 11,2	1112	5,3	+ 10,7
610	11,8	— 15,6	319	n.o.	+ 1,4	612	3,9	+ 4,6	1113	5,9	+ 5,8
710	8,2	— 8,9	3110	24,4	+ 22,6	613	15,5	— 17,7	1114	10,5	+ 9,2
810	5,4	+ 4,1	3111	12,4	+ 12,3	614	n.o.	+ 0,3	1115	n.o.	+ 2,2
910	3,0	+ 0,4	3112	19,2	+ 20,9	615	5,6	— 5,6	1116	11,6	+ 9,4
			3113	9,8	+ 12,4	616	5,6	+ 5,3	1117	8,5	+ 9,4
111	97,0	+ 68,6	3114	6,8	— 7,0	617	8,0	— 9,3			
112	96,2	— 70,4	3115	4,0	— 4,5	618	11,4	+ 15,8	211	24,3	— 22,2
113	3,6	— 0,5	3116	8,2	— 8,1	619	n.o.	+ 2,5	212	14,0	— 12,8
114	29,1	— 27,5	3117	9,0	+ 9,0	6110	11,6	+ 11,5	213	9,9	— 12,0
115	35,2	— 26,7	3118	n.o.	+ 0,6	6111	6,5	— 5,4	214	10,2	+ 12,2
116	22,1	— 17,9	3119	n.o.	+ 2,7	6112	8,5	+ 7,3	215	4,8	— 2,9
117	13,9	— 12,0	3120	11,5	+ 8,2	6113	4,0	— 5,4	216	15,9	+ 12,6
118	11,9	— 16,3	3121	3,9	+ 3,6	6114	7,3	+ 5,8	217	19,1	— 22,3
119	16,8	— 16,8	3122	4,5	+ 4,2	6115	n.o.	— 1,6	218	n.o.	+ 4,4
1110	14,8	— 14,7	3123	5,9	+ 5,3	6116	9,4	+ 8,7	219	4,3	— 4,3
1111	8,9	+ 7,7				6117	n.o.	+ 1,1	2110	8,5	— 10,8
1112	26,9	— 23,5	411	9,2	+ 10,0	6118	3,1	+ 4,9	2111	15,8	— 18,7
1113	11,9	— 11,0	412	8,5	+ 14,6	6119	n.o.	+ 1,5	2112	n.o.	+ 1,2
1114	13,6	— 14,5	413	n.o.	— 4,5	6120	3,6	+ 3,4	2113	n.o.	+ 0,3

<i>hkl</i>	Fo	Fc	<i>hkl</i>	Fo	Fc	<i>hkl</i>	Fo	Fc	<i>hkl</i>	Fo	Fc
2114	9,0	+ 9,5	3123	5,2	— 3,9	518	15,9	+ 19,2	713	7,8	+ 8,0
2115	n.o.	— 0,6				519	n.o.	+ 7,0	714	6,2	— 6,9
2116	11,2	+ 8,5	411	24,7	+ 32,9	5110	11,5	+ 12,3	715	n.o.	— 0,4
2117	19,8	+ 18,1	412	16,5	+ 16,8	5111	n.o.	+ 4,3	716	n.o.	+ 5,2
2118	6,0	+ 4,0	413	20,4	+ 19,7	5112	9,2	+ 9,1	717	6,4	+ 8,7
2119	4,8	— 2,2	414	4,7	— 5,7	5113	3,6	+ 3,4	718	n.o.	— 1,5
2120	n.o.	— 0,8	415	9,8	+ 11,8	5114	4,4	+ 2,0	719	n.o.	+ 2,1
2121	4,3	— 4,3	416	n.o.	— 2,0	5115	n.o.	+ 2,1	7110	8,4	— 8,4
2122	4,5	+ 6,1	417	18,8	+ 21,1	5116	6,5	+ 6,1	7111	n.o.	+ 2,1
			418	n.o.	+ 2,0	5117	3,7	+ 3,1	7112	9,0	— 9,8
311	4,9	+ 0,8	419	11,4	+ 10,3	5118	8,5	+ 9,2	7113	2,9	+ 3,5
312	20,3	— 21,9	4110	10,7	+ 13,7	5119	n.o.	+ 0,5	7114	4,8	— 3,9
313	n.o.	— 5,2	4111	20,8	+ 23,1	5120	4,3	+ 4,2	7115	n.o.	+ 1,3
314	22,4	— 27,5	4112	n.o.	+ 1,7				7116	5,7	— 4,4
315	31,0	+ 31,8	4113	11,1	+ 12,5	611	8,3	+ 11,1	811	n.o.	— 3,7
316	20,6	+ 24,5	4114	13,9	— 14,3	612	11,5	— 16,1	812	5,6	+ 5,5
317	6,7	+ 5,1	4115	3,1	+ 2,2	613	11,2	— 15,1	813	n.o.	+ 1,6
318	7,9	— 7,5	4116	8,5	— 8,2	614	n.o.	+ 2,7	814	5,7	+ 6,1
319	n.o.	+ 0,5	4117	9,9	+ 8,7	615	11,7	— 11,6	815	n.o.	+ 0,7
3110	5,8	— 3,5	4118	n.o.	— 1,7	616	n.o.	+ 2,8	816	3,5	+ 6,6
3111	n.o.	+ 2,1	4119	3,8	+ 3,5	617	7,0	— 7,9	817	6,1	+ 7,0
3112	22,5	— 23,2	4120	n.o.	+ 1,4	618	n.o.	+ 0,8	818	n.o.	+ 2,8
3113	9,3	— 11,7	4121	6,5	+ 6,8	619	5,0	— 4,2	819	4,9	+ 6,0
3114	21,2	— 20,0	4122	3,2	— 3,5	6110	5,0	— 4,1	8110	n.o.	+ 2,4
3115	11,3	+ 12,6				6111	n.o.	+ 3,6	8111	4,1	+ 3,7
3116	10,4	+ 11,4	511	5,7	— 6,3	6112	n.o.	— 4,8	8112	3,6	+ 3,2
3117	4,9	— 3,6	512	19,2	+ 20,1	6113	5,0	— 6,2	8113	5,0	+ 4,3
3118	n.o.	— 0,5	513	n.o.	— 3,7	6114	n.o.	— 0,9			
3119	11,5	— 11,2	514	9,4	+ 9,2	6115	8,5	— 9,4	911	5,5	— 8,8
3120	3,8	— 1,0	515	n.o.	— 3,8				912	n.o.	+ 2,6
3121	n.o.	— 1,4	516	6,8	+ 9,4	711	n.o.	+ 3,4	913	n.o.	— 2,2
3122	7,2	— 6,2	517	n.o.	— 5,2	712	13,5	— 17,5	914	4,2	+ 5,7

Nous citons, à nouveau, les longueurs des liaisons de covalence simples et doubles entre atomes de carbone, d'oxygène et de soufre, d'après PAULING (11) :

Carbone-carbone		Carbone-soufre		Carbone-oxygène	
simple	double	simple	double	simple	double
1,54 Å	1,33 Å	1,81 Å	1,61 Å	1,43 Å	1,22 Å

On peut remarquer les faits suivants :

1° Dans le noyau benzénique, la liaison $C_4 - C_6$, nettement inférieure à toutes les autres, est très proche d'une liaison double.

2° Dans le cycle pentagonal, les deux liaisons aboutissant à l'atome de soufre sont toutes deux inférieures à la longueur admise pour une covalence simple, ceci étant surtout accentué pour $C_6 - S$. Notons, par ailleurs, que $C_2 - C_3$ est nettement inférieure à $C_1 - C_2$, qui a la dimension d'une liaison simple.

3° La distance $C_2 - O$ correspond à une liaison cétonique courante.

4° Il semble que la distance $C_1 - C'_1$ soit voisine d'une liaison double, mais il subsiste quelques réserves dues à

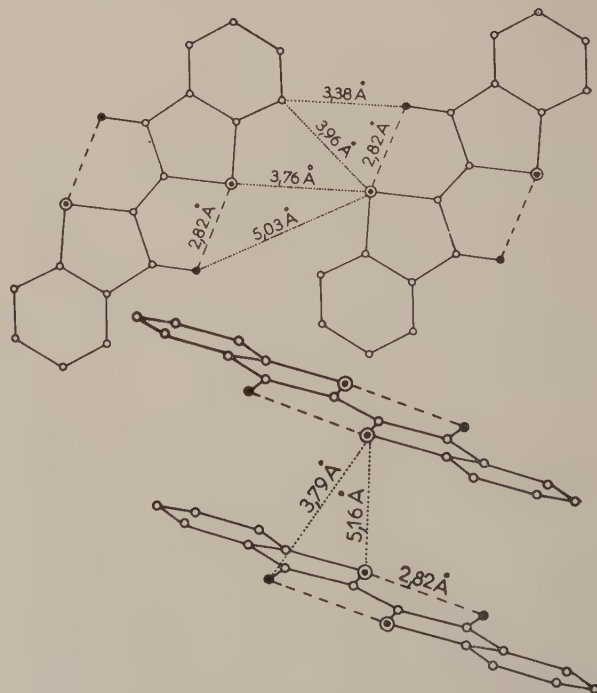


Fig. 19. — Thioindigo. — Projections de la structure effectuées parallèlement à OY et OX,

la marge double d'imprécision dont on doit tenir compte à son sujet.

Parmi les distances entre atomes d'unités asymétriques différentes dont les principales sont indiquées sur la figure 19, seule est à remarquer celle qui sépare l'atome de

soufre (S)_I de l'atome d'oxygène (O)_I qui lui fait face dans la même molécule. Cette distance (2,82 Å) est très inférieure à 3,25 Å, somme des rayons de van der WAALS des deux atomes, d'après PAULING. Il en sera reparlé plus loin.

V

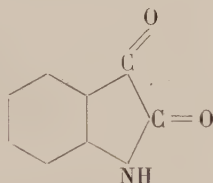
Comparaison des structures de l'indigo, du thio-indigo et du sélénio-indigo.

Dans la forme cristalline étudiée, le sélénio-indigo se rapproche plus de l'indigo que du thio-indigo. Ces trois composés se ressemblent cependant en ceci : distorsion analogues du plan moléculaire, liaison ou interaction entre l'oxygène cétonique et l'hétéroatome qui lui fait face dans la même molécule. Les différentes hypothèses formulées pour l'indigo et ses dérivés sont comparées aux résultats de cette étude.

DISCUSSION ET COMPARAISON DES STRUCTURES DE L'INDIGO, DU THIO-INDIGO ET DU SELENO-INDIGO

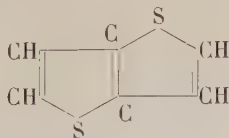
Il peut être intéressant de comparer la structure de l'indigo, celles du thio-indigo et du sélénio-indigo, entre elles et avec d'autres présentant quelques analogies.

La formule de l'isatine est proche parente de celle de l'indigo :



La structure cristalline de ce composé a été étudiée aux rayons X par G. GOLDSMIDT et F. J. LLEWELLYN (13).

On pourra rapprocher du thio-indigo le thiophthène également étudié aux rayons X (14).



Nous allons successivement passer en revue les ressemblances et différences relatives au plan moléculaire, aux distances intra et inter-moléculaires.

Plan moléculaire.

1° Le cycle pentagonal subit des déformations qui s'accroissent lorsque l'on passe de l'indigo au thio-indigo et au sélénio-indigo, compte tenu de l'allongement progressif des liaisons carbone-azote, carbone-soufre et carbone-sélénium. Les distances des hétéroatomes au plan moyen des atomes de carbone, vont, en effet, de 0,04 Å à 0,08 Å et 0,11 Å.

Dans le thiophthène, l'atome de soufre est à 0,03 Å du plan moyen. Une exception est présentée par l'isatine dont la molécule se rapproche assez de la planéité.

2° Revenons aux trois premières structures. Le plan moyen des atomes de carbone d'une même demi-molécule ne passe pas par l'origine. L'écart entre les deux moitiés de molécule est de 0,08 Å pour l'indigo, de 0,3 pour le sélénio-indigo, mais il diminue fortement pour le thio-indigo, où il n'est plus que de 0,03 Å. Il est possible que le fort encombrement atomique régnant au voisinage de l'origine soit la raison pour laquelle la molécule n'est pas plane.

3° Pour les trois composés, le groupe chromophorique de FRIEDLANDER, à savoir le système de doubles liaisons

conjuguées croisées $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \end{array}$, est plan. La distance, à ce plan, des auxochromes passe de 0,06 Å, pour l'atome d'azote, à 0,13 Å, pour l'atome de soufre et 0,53 Å, pour l'atome de sélénium. On voit que l'influence des auxochromes sur le groupe chromophorique diminue lorsque l'on passe de l'indigo au thio-indigo et au sélénio-indigo.

Distances interatomiques dans une même demi-molécule.

La figure 20 donne les schémas des molécules d'indigo, de thio-indigo et de sélénio-indigo avec les distances et les angles de valence.

La répartition du caractère de liaison simple ou double change lorsque l'on passe de l'indigo au thio-indigo.

1° Dans le cycle pentagonal C₁—N a un caractère de double liaison plus accentué que C₈—N, tandis que C₈—S est plus courte que C₁—S.

2° De même, pour le noyau benzénique, dans le premier cas C₃—C₄ et C₇—C₈ sont plus courtes que les autres distances, tandis que, dans le second cas, c'est C₄—C₅ qui est inférieure aux autres.

3° La liaison C₂—O est plus longue pour l'indigo que pour le thio-indigo, ceci étant sans doute la conséquence de la liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène et le groupe imine.

Si l'on considère les seules liaisons mentionnées pour lui, le sélénio-indigo serait à rapprocher du thio-indigo. En effet, C_8-Se est plus courte que C_1-Se .

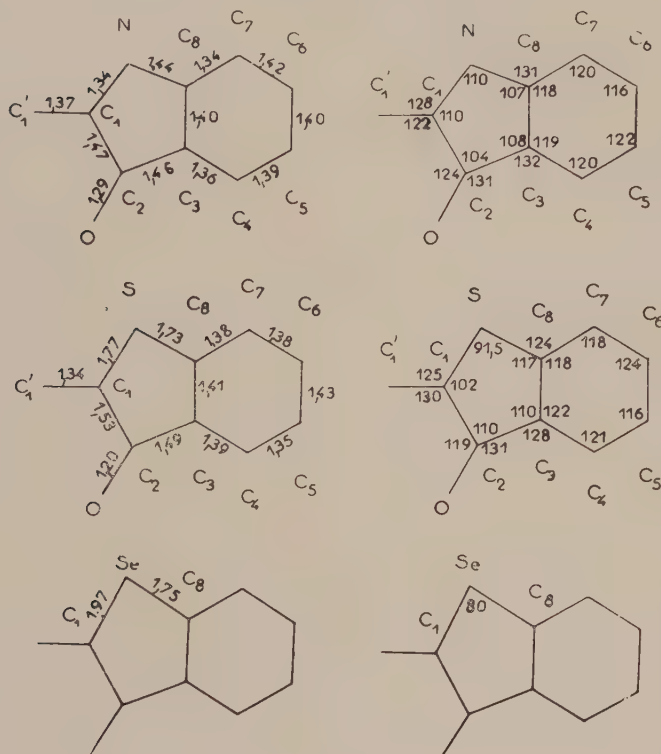


Fig. 20.

Cependant l'indigo et le sélénio-indigo ont ceci de commun que leurs atomes d'oxygène, d'azote ou de sélénium sont anisotropes. On peut le voir nettement sur la projection *sox* des deux structures.

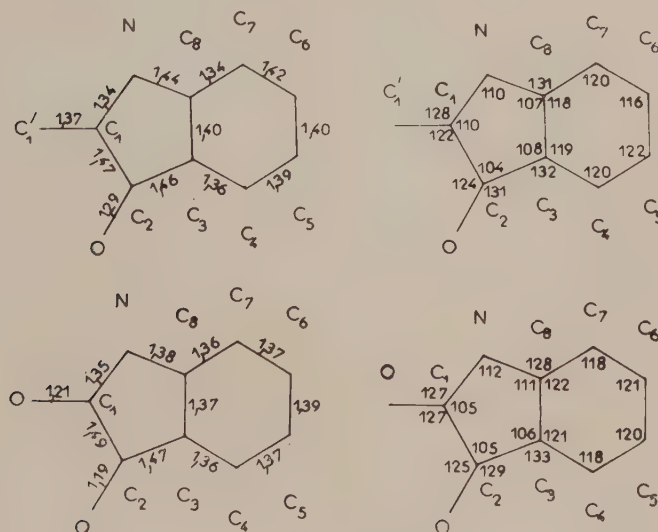


Fig. 21.

Notons, enfin, la diminution progressive des angles (C_1NC_8) (C_1SC_8) et (C_1SeC_8) qui accompagne l'augmentation des distances entre les atomes de carbone et les hétéroatomes.

D'après les valeurs des liaisons et des angles de valence, il semble que la molécule de l'isatine se rapproche fortement de celle de l'indigo (fig. 21). Pour les deux composés C_1-N est plus courte que C_8-N et, de même, C_3-C_4 et C_7-C_8 ont une longueur inférieure à celle des autres liaisons benzéniques. La seule différence notable concerne la liaison cétonique C_2-O dont la dimension est moindre dans l'isatine.

Les liaisons carbone-soufre ont des longueurs comparables dans la molécule de thiophthène (1,72 et 1,74 Å) et dans celle de thio-indigo (1,73 et 1,77 Å). L'angle ($C-S-C$) a été trouvé égal à 91°,2 pour le premier composé et à 91°,5 pour le deuxième.

Distances entre atomes de demi-molécules différentes.

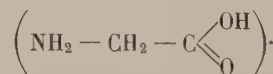
Nous avons vu que, dans l'indigo, la distance $(N)_I-(O)_I$ est très inférieure à la somme des rayons de van der WAALS de ces deux groupements atomiques et qu'il en était de même pour les distances $(S)_I-(O)_I$ du thio-indigo et $(Se)-(O)_I$ du sélénio-indigo. Les trois molécules se ressemblent donc en ceci que l'oxygène cétonique est partiellement lié au groupement imine ou aux atomes de soufre ou de sélénium.

Pour le sélénio-indigo, en même temps que la distance $(Se)_I-(O)_I$, il faut mentionner $(Se)_I-(O)_{II}$ qui, légèrement inférieure, sépare deux atomes à première vue non liés (fig. 9). Un phénomène semblable est relaté dans la structure de l'acide sélénieux (15) où des distances entre atomes de sélénium et d'oxygène ont été trouvées égales à 3,00, 3,08 et 3,09 Å. Dans la structure de l'acide benzène séléninique (16) ($C_6H_5SeO_2H$) une distance sélénium-oxygène de 3,14 Å est également mentionnée. Il demeure, cependant, que la nature — peut-être électrostatique — des interactions entre atomes d'oxygène et de sélénium reste, jusqu'à nouvel ordre, indéterminée et qu'il en est de même pour la liaison partielle soufre-oxygène.

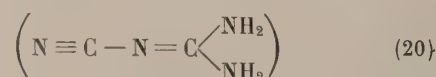
Dans le cas de l'indigo, le groupement imine $(NH)_{II}$ est équidistant de deux atomes d'oxygène $(O)_I$ et $(O)_{II}$ (fig. 15); ces deux distances sont de 2,83 Å et un seul atome d'hydrogène est présent.

De nombreux travaux, basés sur des méthodes spectro-métriques infra-rouge, hyperfréquence, spectre RAMAN, etc... mènent à la conclusion que les liaisons hydrogène longues (supérieures à 2,60 Å) sont de nature purement électrostatique (17). L'indice de coordination de l'hydrogène, généralement égal à deux, peut prendre la valeur trois lorsque cet atome, lié déjà par covalence, subit en outre l'attraction simultanée de deux centres voisins fortement électro-négatifs. Le contact avec le proton est, dans ce cas, moins parfait donc les liaisons formées sont plus longues. Ce phénomène, assez rare, est cependant mentionné par L. PAULING (11) et par P. RUMPF (18) à propos des structures cristallines du glycolle et de la cyanoguanidine.

Sur la base d'une hypothèse semblable formulée pour l'indigo, on peut construire le schéma approximatif de la figure 22 où la longueur NH est supposée égale à 1,01 Å comme dans l'ammoniaque (12). La longueur effective des deux liaisons $N-H...O$ atteint 3,11 Å, distance à rapprocher de celle de 3,20 Å trouvée pour la glycine (19)



Dans le cas de la cyanoguanidine



ce genre de liaison s'établit entre trois atomes d'azote et les distances observées sont de 3,16 et 3,15 Å.

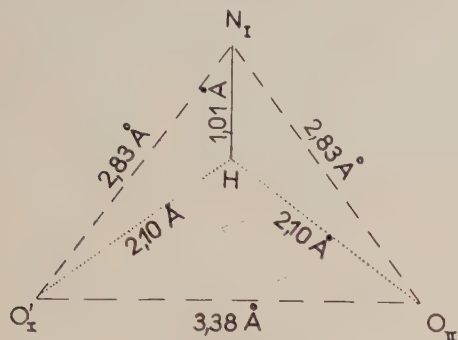


Fig. 22.

La précision de nos résultats n'a malheureusement pas permis de localiser directement les atomes d'hydrogène, mais l'hypothèse formulée plus haut pourrait expliquer certains faits.

1° Si, dans une même molécule, l'oxygène est lié par pont hydrogène à l'azote qui lui fait face, la stabilité de la forme *trans* en est fortement accrue, de même que la résistance de la molécule aux agents physiques et chimiques.

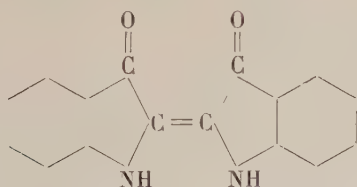
2° Les molécules se déduisant les unes des autres par opération d'axe binaire hélicoïdal et de plan de symétrie avec glissement sont liées entre elles et ceci favorise le développement de la face (100) du cristal.

Ces deux points sont aussi valables pour le séléno-indigo. Seul le premier demeure en ce qui concerne le thio-indigo.

HISTORIQUE

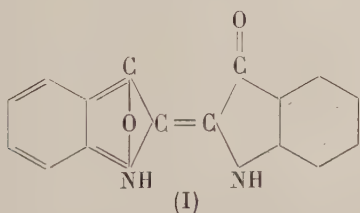
Nous allons grouper ici les différentes hypothèses et principaux schémas proposés pour l'indigo.

Outre la formule classique de BAEYER

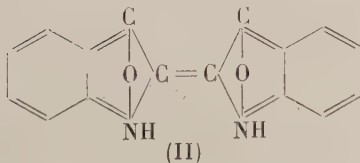


de nombreuses formules ont été avancées dont nous ne retiendrons que les plus importantes :

1° Celles de CLAASZ (21) tendent à rendre compte de l'influence qu'exercent les auxochromes NH sur le groupe chromophorique de FRIEDLANDER — CO — C = C — CO —

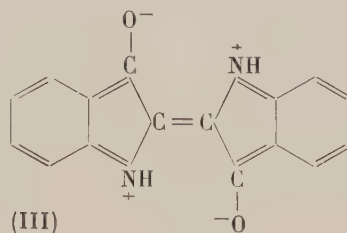


(I)



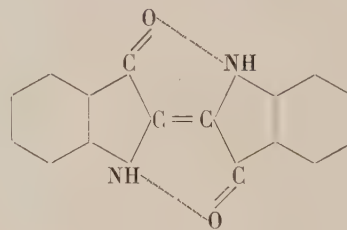
(II)

KUHN (22) a donné du deuxième schéma une conception plus moderne en le mettant sous la forme d'un quadripole :

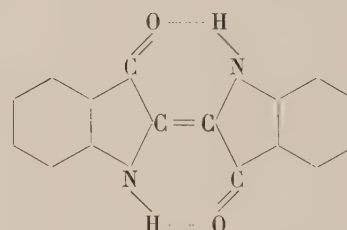


(III)

2° Les formules voisines, proposées par W. MADELUNG et O. WILHELMI (23) et par H. SCHOLL (24) laissent prévoir, entre les groupes carbonyle et imine, une relation



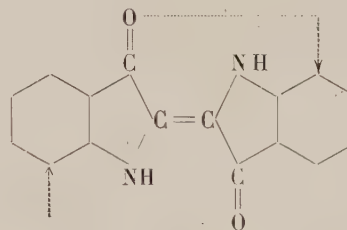
(IV)



(V)

de valence secondaire directe comme dans la formule IV ou s'établissant par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène, comme dans la formule V. W. MADELUNG et O. WILHELMI ont, de plus, suggéré la possibilité d'une relation de valence secondaire entre les atomes d'oxygène et de soufre dans la molécule de thio-indigo.

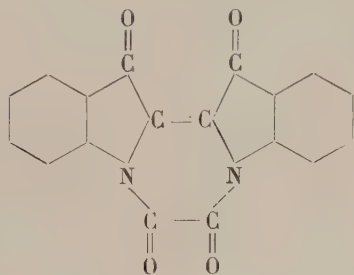
3° Notons, enfin, la tentative faite par POSNER (25) pour expliquer la ressemblance de l'indigo avec les quinhydrone. De la même façon que ces composés, l'indigo peut être réduit en leuco-dérivé ou bien deshydrogéné en dehydro-indigo et ces deux réactions amoindrissent la couleur ou, même, la font disparaître. D'après cet auteur, l'indigo serait une quinhydrone interne représentable par :



(VI)

Gustav HELLER (26, 27) pense avoir isolé l'indigo-*cis* à basse température, mais les preuves qu'il donne sont nettement insuffisantes. Ce travail mis à part, toutes les données chimiques et spectroscopiques (28) convergent pour affirmer l'existence d'un seul isomère de l'indigo, à l'état libre. La configuration *trans* lui a été attribuée

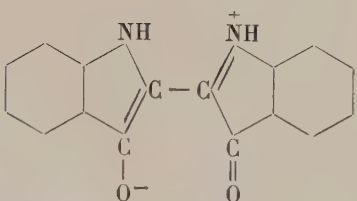
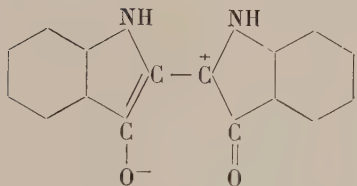
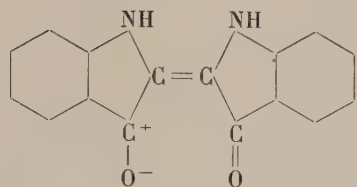
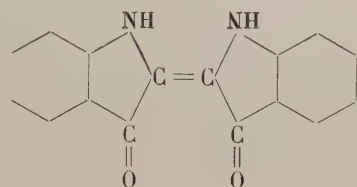
par les travaux de REIS et SCHNEIDER (2) mais un phénomène curieux réside dans l'obtention de dérivés de la forme *cis* aussi bien que de la forme *trans* (29). A titre d'exemple, citons le N-N'-oxalylindigo préparé par FRIEDLANDER (30) puis par J. van ALPHEN (31):



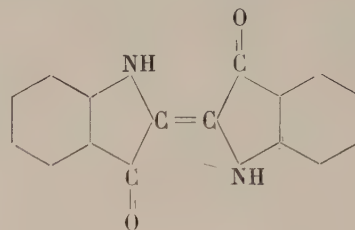
G. M. WYMAN et W. R. BRODE (32) ont étudié les spectres d'absorption de diverses solutions de thio-indigo soumises, au préalable, à l'irradiation de rayons de diverses longueurs d'onde. Ils ont conclu à l'existence, en solution, de deux formes en équilibre et ont émis l'hypothèse qu'elles coïncident avec les deux isomères éthyléniques. Aucun autre travail n'est venu, jusqu'à présent, étayer cette hypothèse.

Les premières tentatives de la mécanique ondulatoire, relatives au problème de la structure de l'indigo, datent de 1938-1939.

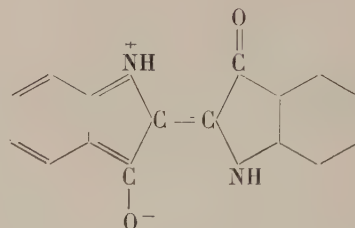
Dans un traitement semi-quantitatif de la structure de différents colorants, L. PAULING (33) attribue l'apparition de la couleur à la résonance d'une charge électrique d'un atome à un autre atome de la molécule. Pour l'indigo, il est amené à proposer, parmi beaucoup d'autres, quelques types de formules devant contribuer à l'état de résonance:



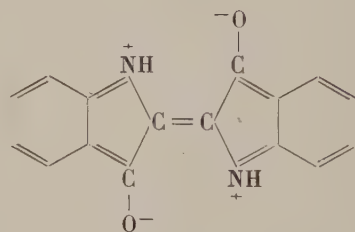
A peu près en même temps, ARNDT (34) et EISTERT (35) d'une part, et J. van ALPHEN (36, 37), d'autre part, proposèrent les quatre schémas suivants:



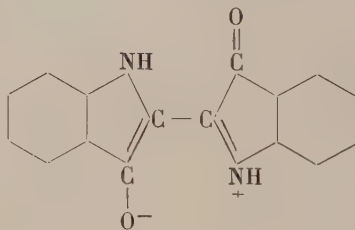
(A)



(B)



(C)

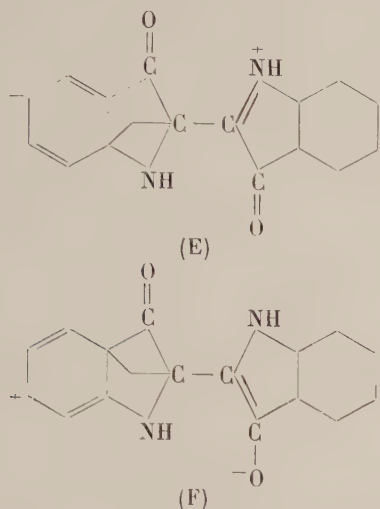


(D)

Leurs arguments sont tirés de la comparaison qualitative de l'indigo avec des dérivés voisins tels que l'indirubine, l'iso-indigo, l'isatine..., etc. Alors que les deux premiers auteurs inclinent pour une résonance $A \leftrightarrow D$ prépondérante (résonance entre l'état quinoidique et l'état benzénoïde du noyau pyrrolique, état mériquinoidique), le troisième préconise le système $A \leftrightarrow B$ et C (état orthoquinoidique). J. van ALPHEN n'exclut pas la possibilité d'une résonance analogue pour la forme *cis*.

Les arguments donnés par J. van ALPHEN à l'appui du système $A \leftrightarrow B$ et C ont été repris et discutés par E. B. KNOTT (38, 39). D'après lui, la préservation du caractère aromatique des deux noyaux benzéniques dans la formule D, compense le gain d'énergie du système provenant de la séparation des charges; ce n'est pas le cas pour les schémas B et C qui doivent donc avoir une énergie supérieure à celle de D. La contribution de cette dernière formule au système de résonance est par consé-

quent plus probable. En outre, la contribution de formules telles que :



d'énergie plus élevée, peut ne pas être négligeable. Les schémas E et F, ainsi que le schéma D laissent prévoir, pour la liaison médiane, un certain caractère de liaison simple qui pourrait expliquer la formation aussi facile de dérivés *cis* que de dérivés *trans*.

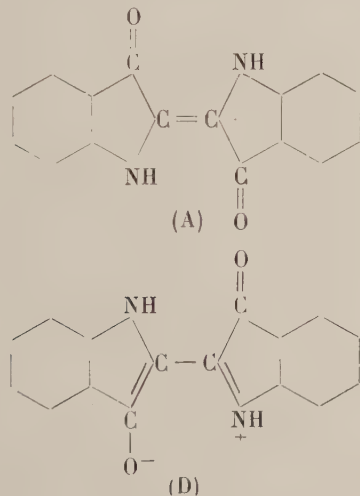
CONCLUSION

Une remarque préliminaire s'impose. L'étude que nous avons faite de l'indigo, du thio-indigo et du sélénio-indigo porte sur l'état cristallin de ces composés, aussi ces résultats ne peuvent sans de grosses réserves être étendus aux solutions ou à l'état de vapeur.

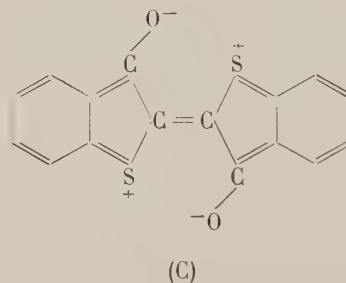
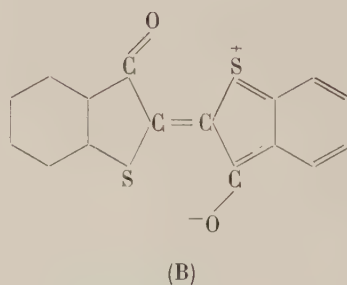
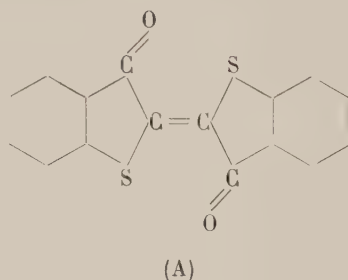
La configuration stéréochimique des molécules dans le cristal, est un fait définitivement établi. Elles correspondent à l'isomère éthylénique *trans*.

Les prévisions de H. SCHOLL pourraient être valables pour l'indigo où les atomes d'oxygène et d'azote sont effectivement reliés par pont hydrogène. Les hypothèses de W. MADELUNG et O. WILHELM correspondraient au cas du thio-indigo et du sélénio-indigo où les atomes de soufre et de sélénium sont liés par « valence secondaire » aux atomes d'oxygène. La question reste cependant posée sur la nature exacte de ces dernières liaisons partielles.

Par ailleurs, du point de vue de la mésomérie, l'indigo semblerait répondre de préférence au type de résonance de ARNDT et EISTERT :



Le système $A \leftrightarrow D$ expliquerait, en particulier, que la liaison C_1-N soit plus courte que C_8-N . Par contre, pour le thio-indigo, la résonance $A \leftrightarrow B$ et C de J. van ALPHEN attribuerait à C_8-S , C_2-C_3 et C_4-C_5 un certain caractère de double liaison conforme à la réalité.



Le sélénio-indigo se rattacherait à ce dernier cas. De toutes façons, ces schémas sont trop simples pour correspondre à la réalité. Il semble qu'ils soient particulièrement incomplets dans le cas de l'indigo où aucun d'eux ne rend compte du fait que les liaisons C_7-C_8 et C_3-C_4 sont trouvées plus courtes que les autres. D'autres formules limites devraient être prises en considération.

L'abord direct et quantitatif de la structure des colorants en général — de l'indigo et de ses dérivés en particulier — est extrêmement difficile tant selon la méthode de la mésomérie que par celle des orbitales moléculaires. La question devient un peu moins ardue lorsque toute une famille de composés est connue. L'étude de la série indigo-thio-indigo-sélénio-indigo qu'il serait intéressant de compléter par la suite avec la série indirubine et iso-indigo, pourrait donc, en apportant des renseignements supplémentaires, contribuer à la résolution du problème, depuis longtemps débattu, de la relation entre constitution et couleur.

Bibliographie.

- (1) R. LESSER et R. WEISS, *Zentralblatt*, 1912, II, 354.
- (2) A. REIS et W. SCHNEIDER, *Z. Krist.*, 1928, **68**, 543.
- (3) B. E. WARREN et I. FANKUCHEN, *Rev. Sci. Inst.*, 1941, **12**, 90.
- (4) G. von ELLER, *C. R.*, 1951, **232**, 1122.
- (5) G. von ELLER, *C. R.*, 1951, **232**, 2333.
- (6) G. von ELLER, *Bull. Soc. franç. Miner. Crist.*, 1955, **78**, 275.
- (7) R. Mc WEENY, *Acta cryst.*, 1951, **4**, 513.
- (8) V. LUZZATI, *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 157.
- (9) D. W. J. CRUIKSHANK, *Acta Cryst.*, 1949, **2**, 65.
- (10) D. W. J. CRUIKSHANK et A. P. ROBERTSON, *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 698.
- (11) L. PAULING, *The Nature of The Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.-Y., 1948.
- (12) A. et B. PULLMANN, *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*, Masson et C^{ie}, éditeurs, 1952.
- (13) G. GOLDSMITT et F. J. LLEWELLYN, *Acta Cryst.*, 1950, **3**, 294.
- (14) E. G. COX, R. J. J. H. GILLOT et G. A. JEFFREY, *Acta Cryst.*, 1949, **2**, 356.
- (15) A. F. WELLS et M. BAILLY, *J. Chem. Soc.*, 1949, 1282.
- (16) J. H. BRYDEN et J. D. M. CULLOUGH, *Acta Cryst.*, 1954, **7**, 833.
- (17) M. MAGAT, *Conférence présentée au 2^e Congrès International de Cristallographie* (juillet 1954).
- (18) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1948, 211.
- (19) G. ALBRECHT et R. B. COREY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939 **61**, 1087.
- (20) E. W. HUGUES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1258.
- (21) M. CLAASZ, *Ber.*, 1912, **45**, 1015; 1916, **49**, 2079.
- (22) W. KUHN, *Die Naturwissenschaften*, 1932, **20**, 621.
- (23) W. MADELUNG et O. WILHELMI, *O., Ber.*, 1924, **57**, 234.
- (24) H. SCHOLL, *Ber.*, 1924, **57**, 237.
- (25) Th. POSNER, *Ber.*, 1926, **59**, 1799.
- (26) G. HELLER, *Ber.*, 1939, **72**, 1858.
- (27) G. HELLER, *Ber.*, 1936, **69**, 563.
- (28) G. SCHEIBE, H. DÖRFLING et J. ASSMANN, *Ann.*, 1940, **544**, 240.
- (29) R. PUMMERER et H. FIESSELMANN, *Ann.*, 1940, **544**, 206.
- (30) P. FRIEDLANDER et L. SANDER, *Ber.*, 1924, **57**, 648.
- (31) Van J. ALPHEN, *Ber.*, 1939, **72**, B 525.
- (32) G. M. WYMAN et W. R. BRODE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1487.
- (33) L. PAULING, *Proc. Nat. Acad. Scien.*, 1939, **25**, 577.
- (34) F. ARNDT, *Ber.*, 1939, **72**, 860.
- (35) B. EISTERT, *Tautomérie et Mésonérie*, Stuttgart, 1938.
- (36) Van J. ALPHEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 289.
- (37) Van J. ALPHEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 138.
- (38) E. B. KNOTT, *J. Soc. Dyers Colourists*, 1951, **67**, 302.
- (39) E. B. KNOTT, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1024.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les composés en insertion.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 avril 1955,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-L.) FRANCE (1956)
